Az etanol gőzreformálása Al_2O_3 hordozós nemesfém katalizátorokon

Ph.D. értekezés

Dömök Márta

Témavezető:

Dr. Erdőhelyi András
Tanszékvezető egyetemi tanár

Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszék
Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar
Szeged
2008.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés 3

2. Irodalmi áttekintés 5

3. Kísérleti rész 23

3.1. A katalizátorok előállítása 23

3.2. Módszerek 24
3.2.1. A katalitikus reakciók kivitelezése 24
3.2.2. A felületi szén meghatározása 25
3.2.3. Hőmérséklet programozott deszorpció 26
3.2.4. Infravörös spektroszkópiás (IR) vizsgálatok 26

4. Eredmények 28

4.1. Az Al_2O_3 hordozós nemesfém katalizátorok vizsgálata 28
4.1.1. Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok 28
4.1.2. Hőmérséklet programozott deszorpció 32
4.1.3. Az etanol katalitikus reakciói 34
4.1.4. A felületi széntartalmú anyag meghatározása 42

4.2. A Pt/Al_2O_3 katalizátor részletes vizsgálata 43
4.2.1. Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok 44
4.2.2. Hőmérséklet programozott deszorpció 46
4.2.3. Az etanol katalitikus reakciói 47
4.2.4. A felületi szén meghatározása 53

4.3. A káliummal módosított 1% Pt/Al_2O_3 katalizátorok vizsgálata 54
4.3.1. Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok 54
4.3.2. Hőmérséklet programozott deszorpció 55
4.3.3. Az etanol katalitikus reakciója 56
4.3.4. A katalitikus reakció közben felvett IR spektrumok 58

4.4. Az oxidhordozós platina katalizátorok vizsgálata 59
4.4.1. Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok 59
4.4.2. Hőmérséklet programozott deszorpció 63
4.4.3. Az etanol katalitikus reakciója 65

4.5. A ZrO_2-dal módosított Pt/Al_2O_3 katalizátorok vizsgálata 66
4.5.1. Hőmérséklet programozott deszorpció 67
4.5.2. Az etanol katalitikus reakciója 68
4.5.3. A katalitikus reakció közben felvett IR spektrumok 70

5. A kísérleti eredmények értékelése 73

5.1. Az etanol adszorpciója és kölcsönhatása a felülettel 73
5.1.1. Az IR spektroszkópiás vizsgálatok eredményei 73
5.1.2. A TPD vizsgálatok eredményei 80

5.2. Az etanol katalitikus reakciói 82

5.3. Az etanol és a víz katalitikus reakciójának feltételezett mechanizmusa 89

6. Összefoglalás 92

7. Summary 96

8. Közlemények 100

8.1. Az értekezés tárgykörében készített publikációk 100

8.2. Előadások, poszterek 101

9. Irodalomjegyzék 103

1. Bevezetés

Az új erőforrások térhódítása az ipari forradalom idején, az 1800-as években kezdődött. A vas- és acélgyártás számára szükséges energiát a faszén már nem tudta fedezni, így azt felváltotta a kőszén. Ez lett a tüzelőanyaga a különböző gépeknek is, ily módon a XIX. század végére és a XX. század elejére a szén háttérbe szorított minden más energiahordozót.

A XX. század második felében mindinkább a kőolaj és a földgáz vette át a főszerepet, ami a kőolaj árának robbanásához vezetett, és ezzel elkezdődött az energiatakarékosság időszaka. Az energiaválság következtében újra előtérbe került a szél- és vízenergia, megnőtt a napenergia jelentősége, de a főszerep továbbra is a fosszilis tüzelőanyagoké maradt. A környezetvédők aggodalmai szorosan kapcsolódnak a fosszilis energiahordozók intenzív felhasználásához, mivel ezekből az anyagokból nem áll rendelkezésünkre végtelen mennyiség és a gazdaságosan kitermelhető készlet is rohamosan fogy, mindemellett elégetésük nagymértékben hozzájárul a globális felmelegedéshez. A jövő energiaellátása és környezeti épsége céljából tehát mindenáron új forrásokat kell keresni.

A hidrogén manapság a legígéretesebbnek tartott energiahordozók egyike, nemcsak azért, mert elégetésével nem termelődik semmilyen, környezetünkre káros anyag, hanem mert a többi ismert energiahordozóhoz képest legnagyobb a tömegegységre vonatkoztatott energiatartalma (120,7 kJ/g) [1]. A hidrogénalapú energiahordozóra való áttérés előtt azonban elengedhetetlen a hidrogén előállításából, szállításából, tárolásából és felhasználásából adódó nehézségek, problémák megoldása.

Környezetünkben a hidrogént csak kötött formában, vízben vagy szerves anyagokban találjuk meg. A hidrogén előállítására számos kémiai és biotechnológiai módszer ismert, pl. vízbontás, hidrogenáz enzim alkalmazása, biomassza fermentáció, szénhidrogének, alkoholok reformálása, stb. A növényi eredetű hidrogén előállításának egyik módja a biomassza fermentációja, amely során bioetanol keletkezik, és ennek bontásával, valamint pirolízisével kinyerhető a kívánt energiahordozó. A világ nagy figyelmet fordít napjainkban a biomassza alapú energiatermelésre, amely mind a kimerülő fosszilis tüzelőanyagokat helyettesíthetné, mind a környezeti problémák enyhítésére megoldást nyújthatna.

Magyarországon az energiatermelésre fordítható biomassza elsősorban a

mezőgazdasági melléktermékekből származik. Energetikai célokra termesztett mezőgazdasági termények a gabonafélék, amelyek a bioetanol előállításának alapanyagai lehetnek, a biodízelé pedig az olajos növények, valamint az energiafüvek. A bioetanol gyártása két lépésből áll, a nyersszesz előállításból és finomításból. Közvetlenül üzemanyagként való felhasználásához azonban csak nagy tisztaságú, víztelenített finomszesz alkalmazható, ami jelentős mértékben megnöveli az üzemanyagelőállítás költségeit.

A bioetanol magas hidrogéntartalmából adódóan felmerül annak lehetősége, hogy a biomassza alapú hidrogénelőállítás alapanyagává váljon. Ennek létjogosultságát több érvvel is alátámaszthatjuk. Egyrészt a biomassza eredetű etanol megújuló energiaforrásnak tekinthető, amely nagy mennyiségben áll rendelkezésünkre, másrészt szállítása, tárolása nem okoz különösebb gondot, ráadásul biológiai úton lebontható és nem mérgező hatású. Arról sem szabad megfeledkeznünk, hogy a több módon is megvalósítható bontása során (elégetés, katalitikus átalakítás) a keletkező szén-dioxid nem növeli tovább a légkör szén-dioxid koncentrációját, mivel a növényi eredetű etanolban lévő szén a légkörből fotoszintézis útján kötődött meg.

Napjainkban tehát a kutatók egyre nagyobb figyelmet fordítanak a hidrogén bioetanolból történő előállítására. Számos kutatás és kísérlet a legjobb és leghatásosabb módszer kidolgozását célozza meg. Mindehhez azonban elengedhetetlen a kísérletek során lejátszódó folyamatok pontos megismerése és feltérképezése. Nem elég tehát a legjobb katalizátor, a legoptimálisabb hőmérséklet és egyéb tényezők megtalálása, hanem a különleges, nem várt körülmények elkerülése érdekében részletesen kell vizsgálni a részfolyamatokat.

A Szegedi Tudományegyetem Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszéke 2003-ban kapcsolódott be a hidrogén bioetanolból való előállításának tanulmányozásába. Munkánk kezdetén még jóval kevesebb publikáció állt rendelkezésünkre, mint ma. A tanszékünkön végzett munkával az oxidhordozós nemesfémeken végzett etanol gőzreformálásával kapcsolatos ismereteket szerettük volna bővíteni.

2. Irodalmi áttekintés

Az etanol gőzreformálását a következő reakcióegyenlettel írhatjuk le:

$$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2 \qquad \Delta H_r = 173{,}36 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

Ez a reakció azonban csak katalitikus úton valósítható meg, aminek következtében számolnunk kell más, nemkívánatos melléktermékek képződésével is, melyek amellett, hogy lecsökkenthetik a hidrogénhozamot, a környezet valamint a katalizátor szempontjából mérgezőek is lehetnek. Mindennek kiküszöbölésére tehát meg kell határoznunk azokat a katalizátorokat és reakciókörülményeket, amelyek segítségével a lehető legjobb eredményeket érhetjük el. Elég, ha itt csak a CO példájára gondolunk, ami az etanol és a hordozó kölcsönhatása során képződhet. A megfelelő reakciókörülmények megválasztásával azonban elősegíthetjük a vízgáz reakció lejátszódását, így a szén-monoxidot tovább oxidáljuk, és a bioetanol víztartalmából további hidrogént nyerhetünk:

$$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2 \qquad (2)$$

A CO mellett számos más termék is képződhet, és ezek tovább reagálhatnak egymással, illetve a kiindulási anyagokkal. Ezekre az eredmények értékelésénél részletesebben is kitérünk.

A katalízisben széleskörűen alkalmaznak olyan katalizátorokat, melyek aktív fázisa valamilyen fém, amit hordozóra visznek fel. Az etanol gőzreformálásához tehát nemcsak a megfelelő fémet kell kiválasztanunk, hanem meg kell találnunk a jó hordozót is. A katalitikus hidrogénezési eljárásokban a nemesfémek igen hatékonynak bizonyultak, azonban széleskörű használatuknak határt szab az áruk, ugyanis igen költségessé tesznek egy-egy folyamatot. Az ipar ezért szívesebben használ más fémeket e célra, még ha azok esetenként kisebb hatékonyságúak is. Hordozóként leggyakrabban fémoxidokat alkalmaznak, melyek amellett, hogy biztosítják a fém nagy felületen való eloszlását, a katalitikus folyamat irányát és sebességét is befolyásolják.

Nem mindegy az sem, milyen hőmérsékleten hajtjuk végre a reakciót, ugyanis különböző hőmérsékleteken más-más kölcsönhatás játszódik le a reaktánsok és a

katalizátor között, így a reagáló partnerek több úton is átalakulhatnak. Az (1) egyenlet sztöchiometriájából jól látszik, hogy a megfelelő hidrogénhozam eléréséhez 1 mól etanolt 3 mól vízzel kell reagáltatni, azonban a biomassza fermentációjával az etanol és a víz 1/9 mólarányú keverékét kapjuk. Fontos tehát megvizsgálni azt is, hogyan befolyásolja az eredményt a betáplált etanol és víz egymáshoz viszonyított mennyisége.

Manapság számos publikáció bizonyítja, hogy a világon sokan tesznek erőfeszítéseket az etanol alapú hidrogéntermelés fejlesztése érdekében, és egyre több nemzetközi konferenciát szerveznek e témával kapcsolatban. Munkánk kezdetén még viszonylag kevesen foglalkoztak az etanol gőzreformálásával. A kutatások célja ekkor még az egyes katalizátorok hatékonyságának vizsgálata volt, manapság pedig már nemcsak a lehető legtöbb hidrogén előállításával foglalkoznak, hanem részletesen kutatják azt is, hogy mi játszódik le a katalizátorok felületén. Az etanol gőzreformálása tehát nemcsak ipari szinten érdekes, ugyanis az etanol és a katalizátor kölcsönhatásának elemi szintű vizsgálatával megismerhetjük a folyamat mechanizmusát, és további előrelépéseket tehetünk a hatékonyabb katalizátor és reakciókörülmény megtalálása felé. Ebben a fejezetben azokat a publikációkat tárgyaljuk, amelyekre nagymértékben támaszkodtunk kutatásaink kezdetén.

Auprêtre és munkatársai [2] a különböző fémek (Rh, Pt, Pd, Ru, Ni, Cu, Zn, Fe) aktivitását vizsgálták, és tanulmányozták a hordozók hatását is (Al_2O_3, 12% CeO_2-Al_2O_3, CeO_2, CeO_2-ZrO_2, ZrO_2). Olyan katalizátor-összetétel megállapítását tűzték ki célul, amely egyrészt igen aktív a gőzreformálásban, így nagy hozammal nyerhető hidrogén, másrészt magas a szén-dioxid szelektivitása (tehát kicsi a kilépő gázelegyben a szén-monoxid koncentráció) mind a reformálásnál, mind a vízgáz reakcióban. γ-Al_2O_3 hordozóra felvitt fémek közül 973 K-en a Rh és a Ni bizonyult a legaktívabbnak, azzal a különbséggel, hogy a Ni tartalmú katalizátoron nagyobb hozammal nyertek hidrogént, de kisebb volt a CO_2 szelektivitása. A Pt, Cu, Zn és Fe tartalmú katalizátorok esetében kis szén-dioxid szelektivitást értek el a reformálás során, de ezek a fémek jó katalizátorai voltak a vízgáz reakciónak, mivel a CO/CO_2 arány megegyezett az egyensúlyi összetételnek megfelelő értékkel. A ruténiumot inaktívnak minősítették az etanol gőzreformálásában, de igen jól katalizálta annak dehidratációját, amit a nagymértékű etilénképződés bizonyított. Mivel az etilén könnyen polimerizálódott, az ebből eredő felületi szénlerakódás miatt a katalizátor gyorsan dezaktiválódott. A dehidratálódási reakció az Al_2O_3 hordozós Cu, Pt, Zn és Fe katalizátorok esetében is lejátszódott, de sokkal kisebb mértékben. Megfigyelték továbbá azt is, hogy a Pd, a Cu

és a Zn kevéssé szelektív a szén-dioxid képződésében, de aktív a metán termelése szempontjából. A fentiekből arra a következtetésre jutottak, hogy azok a fémek, melyek aktívak a gőzreformálásban, de kis hatékonyságúak a vízgáz reakcióban, aktív és szelektív katalizátorai lehetnek az etanol reformálásának, emellett a vízgáz reakcióban aktív fémen az etanol gőzreformálása során kis szelektivitással képződik szén-dioxid.

A Rh és a Ni katalizátorok esetében az oxidhordozók szerepét is vizsgálták. 873 K-en a Rh-tartalmú katalizátorok közül az 1% Rh/γ-Al_2O_3-on keletkezett legnagyobb szelektivitással hidrogén, míg az 1% Rh/CeO_2-ZrO_2 eredményezte a legnagyobb hidrogénhozamot. Az 1% Rh/ZrO_2 nagyon hamar dezaktiválódott, sőt, a hidrogén képződése már kezdettől fogva igen kis mértékű volt, viszont nagy mennyiségű etilént detektáltak.

Az eredményeik alapján tehát a következő sorrend állítható fel:

Aktivitás:

1% Rh/ CeO_2-ZrO_2 > 1% Rh/CeO_2-γ-Al_2O_3 > 1%R h/CeO_2 > 1% Rh/ γ-Al_2O_3

CO_2 szelektivitás:

1% Rh / γ-Al_2O_3 > 1% Rh/CeO_2-γ-Al_2O_3 > 1% Rh/CeO_2 > 1% Rh/CeO_2-ZrO_2

A fentiekhez hasonlóan Breen és munkatársai is különböző fémek aktivitását hasonlították össze, illetve a hordozó hatását is megvizsgálták [3]. Al_2O_3 és CeO_2-ZrO_2 vegyes oxid-hordozóra 1 m/m%-nak megfelelő mennyiségű Rh-ot, Pd-ot, Ni-t és Pt-t vittek fel. A reakciót 673-1023 K hőmérséklet-tartományban 1:3 mólarányú etanol-víz eleggyel tanulmányozták. Az Al_2O_3 hordozós katalizátorokon csak kismértékű hidrogénképződést tapasztaltak, azonban a Rh ebből a szempontból kiemelkedett a többi minta közül, ami megegyezik Auprêtre és munkatársai eredményeivel [2]. A Ni/Al_2O_3 jelentős mennyiségű etilént termelt, ami 823 K körül a jelen lévő vízzel fokozatosan szén-monoxid, szén-dioxid és hidrogén képződése közben elreagált. Az ennél magasabb hőmérsékleten a katalitikus folyamat során keletkező termékek másodlagos reakciójában képződő metán is megfigyelhető volt. Figyelemre méltó, hogy 973 K-nél alacsonyabb hőmérsékleten ez a katalizátor még a tiszta Al_2O_3–nál is kisebb aktivitást mutatott. A Pd/Al_2O_3 aktivitása a Ni-éhez hasonlóan alakult, vagyis alacsony hőmérsékleten az etilénképződés került előtérbe, ami magasabb hőmérsékleteken tovább reagált. Ez a katalizátor igen kevés metánt termelt. Rh/Al_2O_3-on 923 K felett megszűnt az etilénképződés, amiből az következik, hogy magasabb hőmérséklet-tartományokban a dehidratáció helyett teljes mértékben az etanol reformálása ment

végbe. A keletkező metán mennyisége a Rh-on a Ni és Pd tartalmú katalizátorok esetében kapott értékek között mozgott. A Pt/Al_2O_3-on 823 K alatt szinte kizárólag csak etilént képződött, és még 973 K-en is jelentős mennyiségben keletkezett. A katalizátorok jól áttekinthető összehasonlítása érdekében Breen és munkatársai bevezették az ún. hasznos konverzió fogalmát, amely a hidrogénné alakult etanol mennyiségét jelzi. Ez alapján az Al_2O_3 hordozós fémek aktivitása a következő sorrendben változott:

$$Rh > Pd > Ni \sim Pt$$

A CeO_2-ZrO_2 vegyes oxidhordozón végzett reakciók alapján a fémek sorrendje a hasznos konverzió szempontjából alacsonyabb és magasabb hőmérsékleten különböző volt:

magas hőmérsékleten: Pt > Rh > Pd

alacsony hőmérsékleten: Rh > Pt > Pd

A hasznos konverzió adatok összehasonlítása tehát jól mutatja, hogy a katalitikus folyamat milyen nagymértékben függ a hordozó anyagi minőségétől, ami a termékeloszlásban is megmutatkozott. Ugyanis míg Pd-on nagyobb mennyiségű metánképződés mellett kisebb mennyiségű etilén is kimutatható volt, addig a Rh esetében a kilépő gázelegyben nem detektáltak etilént. Az etilén képződését a Rh tartalmú katalizátoron azonban nem zárták ki, mert a Rh elég aktív ahhoz, hogy az össz etilént tovább alakítsa. Pt katalizátoron kis mennyiségű metánképződést észleltek, és a fent említett katalizátorokkal ellentétben 723 K felett a dehidratációs reakció nem játszódott le.

Breen és csoportja a későbbiekben azt vizsgálták, hogy milyen körülmények között nyerhető hidrogén bio-olajból [4], ami a biomassza gyors pirolízisével állítható elő. A bio-olaj kis és nagy molekulatömegű oxigéntartalmú komponensek összetett keveréke, azaz tartalmaz karbonsavakat, aldehideket, ketonokat, alkoholokat és fenolokat. Ezért a korábbi kutatásaikban is alkalmazott Al_2O_3 és CeO_2-ZrO_2 hordozós Pt, Pd és Rh mintákon ecetsav, fenol, aceton és etanol gőzreformálását vizsgálták 923-1223 K hőmérséklet-tartományban, így modellezték a bio-olaj egyes összetevőinek reakcióját. A hordozó minősége nagymértékben befolyásolta a katalizátorok aktivitását, mivel a redoxi tulajdonságú CeO_2-ZrO_2 hordozón jóval nagyobb hidrogénhozamot értek

el, mint az Al_2O_3 hordozós mintákon. Hasonlóan a korábbi eredményeikhez, a nemesfémek közül a Pd-tartalmú katalizátorok nem szolgáltattak jó eredményeket, míg a hordozós Rh és Pt katalizátorok igen aktívnak bizonyultak a gőzreformálásban. A modellvegyületek gőzreformálásában a hidrogénhozam szempontjából a katalizátorokat a következő sorrendbe állították:

1% Rh/$CeZrO_2$>1% Pt/$CeZrO_2$>1% Rh/Al_2O_3>1% Pd/$CeZrO_2$>1% Pt/Al_2O_3>1% Pd/Al_2O_3

A Pt és Rh katalizátorokon elvégezték magának a bio-olajnak a gőzreformálását is 1023 K-en. Ebben az esetben is a CeO_2-ZrO_2 hordozós katalizátorok jobb eredményeket szolgáltattak, mint a megfelelő Al_2O_3 hordozós minták, ugyanis több mint 50%-os hidrogénhozamot mértek, emellett ezek a katalizátorok 9 órán át aktívnak bizonyultak. Amikor a betáplált reakcióelegyhez oxigént kevertek, a katalizátor felületére kevesebb szén rakódott le, ám jelentősen lecsökkent a hidrogén hozama is.

Kiennemann és munkatársai vízfelesleg mellett vizsgálták az etanol reformálását ZrO_2 és CeO_2 hordozós 2% Rh tartalmú katalizátorokon [5]. Nagy hangsúlyt fektettek a katalizátor felületén végbemenő reakciók mechanizmusának megértésére, illetve arra, hogy milyen hordozók kombinációjában valósítható meg leghatékonyabb módon a gőzreformálás. A kísérleteket több hőmérsékleten, 473-773 K intervallumban végezték. 723 K-en az etanol konverziója 100% volt, a hidrogén szelektivitása pedig 70% körül mozgott. Azt tapasztalták, hogy a Rh/CeO_2 nagy aktivitású katalizátora a gőzreformálásnak, de ZrO_2 hozzáadásával ez a hatékonyság még tovább növelhető. 673–773 K-en a vizsgált katalizátoraik magas aktivitást és hidrogén szelektivitást mutattak. A minták szerkezetét és felületét röntgen-diffrakcióval (XRD) és hőmérséklet programozott redukcióval (TPR) is megvizsgálták, és kimutatták, hogy a tiszta CeO_2 a ZrO_2 hatására vegyes (fluorit–tetragonális) szerkezetűvé alakul át, ami a reakcióban keletkező CO_2/CO arány növekedését eredményezi. A későbbiekben röntgen fotoelektron-spektroszkópiával (XPS) bizonyították [6], hogy a reakció alatt nem csak a CeO_2, hanem a ZrO_2 is részlegesen redukálódik. Megállapították, hogy a felületi oxigénatomok mennyisége, amelyet XPS–sel határoztak meg, arányos a vízgáz reakció (2) mértékével.

Liguras és társai is különböző hordozós nemesfémeket használtak katalizátorként az etanol gőzreformálására 873 és 1123 K közötti hőmérséklet-

tartományban [7]. A Rh, Ru, Pt, Pd mennyiségét 0-5 % között változtatták, hordozóként pedig γ-Al_2O_3-ot, MgO-ot, TiO_2-ot alkalmaztak. A Ru és a Rh növekvő fémtartalom mellett magasabb etanol konverziót és hidrogén szelektivitást mutatott adott hőmérsékleten. 5% Ru/Al_2O_3 katalizátoron érték el a legjobb etanol konverziót (100%), és a legmagasabb hidrogén szelektivitást (több mint 95 %). Fontos megjegyezni azt is, hogy 1073 K-en melléktermékként egyedül metánt detektáltak. Ezek az eredmények látszólag ellentmondanak Auprêtre és munkatársai [2] eredményeinek, akik a Ru/Al_2O_3-ot az etanol gőzreformálásában inaktívnak találták.

Goula és munkatársai az etanol gőzreformálását 5% Pd/γ-Al_2O_3 katalizátoron vizsgálták [8]. Eredményeik szerint 50 mg katalizátoron 2,5, 3, 9 és 15 mólarányú víz/etanol elegy reakciója a hőmérséklet függvényében más-más úton játszódott le. Az alacsonyabb hőmérséklet-tartományokban az etanol dehidrogéneződött, majd az így keletkező acetaldehid metánná és szén-monoxiddá bomlott el. Tovább emelve a hőmérsékletet a metán gőzreformálása és a vízgáz reakció dominált, a magas hőmérséklet pedig az etanol gőzreformálásának kedvezett. Hangsúlyozták, hogy a CO szelektivitása a 673-753 K tartományban volt a legkisebb, amit termodinamikai okokra vezettek vissza, ugyanis a vízgáz reakció egyensúlyi állandója ebben a tartományban közel egységnyi. Megvizsgálták a H_2/CO arányt, és eredményeik azt mutatták, hogy ez az érték a 673-753 K tartományban volt a legnagyobb, és tovább nőtt a betáplált reaktánselegy víztartalmának növelésével. Kiemelték, hogy etilént és acetaldehidet a vizsgált hőmérséklet-tartományokban nem, vagy csak igen kis mennyiségben mutattak ki, a savas centrumokat tartalmazó hordozó jelenléte ellenére is. Ezt egyrészt a katalizátor magas fémtartalmával magyarázták, ami szerintük teljesen befedte az Al_2O_3 felületét, ezáltal megakadályozta az etanol dehidratációját, másrészt pedig az etilén gőzreformálása jóval gyorsabban lejátszódhatott, mint a képződése. A víz/etanol mólarány csökkentésekor azt tapasztalták, hogy a hidrogén és CO_2 szelektivitása csökken, miközben a CO-é nőtt, a metáné pedig állandó értéken maradt. A betáplált víz mennyiségének növelésével a H_2/CO arány is javult, 723 K-en pedig maximális értéket ért el. A sztöchiometriai víz/etanol aránynál alacsonyabb értékeken a szénlerakódás mértékét elhanyagolhatónak találták, míg magas etanoltartalmú reaktánselegy esetén a katalizátor aktivitása csökkent.

Sheng és társai Rh, Pd és Pt tartalmú CeO_2 hordozós katalizátort használtak az etanol gőzreformálásához és a C-C kötések bontásához [9]. A reakciót állóágyas reaktorban, 1 atm nyomáson hajtották végre úgy, hogy a hőmérsékletet 573 K-ről

indulva 50 K-enként emelték. Arra a megállapításra jutottak, hogy a Rh aktív szerepet játszik a C-C kötés hasításában, azonban a Pt megakadályozza az így kapott szénnek a katalizátorra való lerakódását. A csak platinát és csak palládiumot tartalmazó minták, bár kiválóan alkalmasak az etanol dehidratálására, elősegítették az így képződött etilén polimerizációját, így a katalizátor lemérgeződött. A ródium a C-C kötés hasítása révén megakadályozta ezt.

Frustreri és munkatársai [10,11] MgO hordozóra felvitt Pd, Rh, Ni, és Co katalizátor aktivitását hasonlították össze. Megállapították, hogy a gőzreformálásban legaktívabb és a legstabilabb minta a Rh/MgO, bár a H_2 szelektivitása a többi katalizátoréhoz képest nem volt kiemelkedő. A Ni, Co és Pd katalizátorok felületén a fém gyorsan szintereződött, így aktivitásuk jelentősen lecsökkent. Ni/MgO–on a hidrogén szelektivitása 95%-nál is nagyobb volt. Ez az első munkák egyike, melyben meghatározták a felületi fématomra vonatkoztatott reakciósebességet is. Eredményeik szerint a Rh aktivitása 2,2-, 3,7-, ill. 5,8–szorosa a Pd, a Co vagy a Ni tartalmú katalizátorénak.

Llorca és munkatársai [12] különböző hordozóra felvitt Co katalizátoron vizsgálták az etanol reformálását 573-723 K tartományban. Megállapították, hogy ZnO, La_2O_2, Sm_2O_3 és CeO_2 hordozós mintán magas konverzió esetén CO nem keletkezett, viszont a nagy mennyiségű hidrogén mellett jelentős mértékű volt az egyéb nemkívánatos termék, mint pl. a metán, etilén, acetaldehid képződése. Kimutatták, hogy a hordozótól függően különböző kobalt vegyület alakult ki a katalizátorok felületén, mint például CoO_2C, CoO, La_2CoO_4. A felületre rakódó szén mennyisége vizsgálataik szerint függött a hordozótól és a reakció hőmérsékletétől. Ők a ZnO hordozós mintát találták a legjobbnak, melyen 100%-os etanolkonverzió mellett 78,3% - os H_2 és 24,2% CO_2 szelektivitást kaptak.

Fatsikostas és munkatársai La_2O_3, Al_2O_3, MgO és ittriummal stabilizált ZrO_2 (YSZ) hordozós Ni katalizátorokon vizsgálták az etanol gőzreformálását különböző kisérleti körülmények között [13]. 1023 K-en 1:3 mólarányú etanol és víz elegyének reakciójakor minden katalizátoron 100%-os etanol konverziót tapasztaltak. Ni/La_2O_3-on 90%-os szelektivitással képződött hidrogén. A CO és a CO_2 szelektivitása állandó volt (86 és 35%), emellett ez a katalizátor 100 órán át is stabilisnak bizonyult. Az Al_2O_3 hordozós Ni aktivitása az idővel csökkent, feltehetően a felületre rakódott szén miatt. Ni/YSZ-on a hidrogén szelektivitása ugyancsak 90% feletti volt, de a CO és CO_2 szelektivitása változott az idővel, és csak 20 óra múlva stabilizálódott. A Ni/MgO

állandó aktivitással rendelkezett ugyan, de jelentéktelen szelektivitással képződött a hidrogén. Amikor a reakció hőmérsékletét 873 K-re csökkentették, mindegyik katalizátoron lecsökkent a hidrogén szelektivitása, amit azzal magyaráztak, hogy ezek a hőmérsékletek kedveznek a metán és az acetaldehid képződésének. Az YSZ és MgO hordozós katalizátorok gyorsabban dezaktiválódtak, feltehetően a szénlerakódás miatt. Ni/La_2O_3-on megvizsgálták azt is, hogyan hat a reakció sebességére és termékösszetételére az, ha a betáplált etanol/víz elegyben változtatják a mólarányokat. Azt találták, hogy a több etanolt tartalmazó reaktánselegy reakciójakor a katalizátorok gyorsabban dezaktiválódnak, ugyancsak a megnövekvő szénlerakódások miatt.

Egy későbbi munkájukban [14] a fenti eredményekből kiindulva 20% Ni/(La_2O_3+γ-Al_2O_3) katalizátoron tanulmányozták részletesen az etanol gőzreformálási folyamatát. Megállapították, hogy mind a tiszta Al_2O_3, mind a La_2O_3 erős kölcsönhatásba lép az etanollal már alacsony hőmérsékleten is. Az Al_2O_3 az etanol dehidratálódásának kedvez, míg a La_2O_3-on inkább a dehidrogéneződés a valószínűbb reakcióút, így jelentős mennyiségű acetaldehid képződött, ami gyorsan metánná és CO-dá bomlott. Amikor a két oxid keverékét használták hordozóként, e két katalitikus tulajdonság együttes hatása alakította a folyamatot. Megfigyelték azonban, hogy a keverékoxid-hordozón inkább a dehidrogéneződés dominált, annak ellenére, hogy az Al_2O_3 felülete jelentősen nagyobb volt a La_2O_3-énál. Ezt azzal magyarázták, hogy a bázikus karakterű La_2O_3 adszorbeálódik az Al_2O_3 savcentrumaira, így lecsökkenti az utóbbi oxid dehidratáló képességét. A Ni jelenléte a tiszta hordozókhoz képest elősegítette az etanol és a melléktermékként képződő acetaldehid reformálását, akárcsak a vízgáz reakció és a metánképződés lejátszódását. Ezáltal fő termékekként H_2, CO, CO_2 és kis mennyiségű metánt detektáltak, és mindemellett szénlerakódást is kimutattak. Megfigyelték azt is, hogy a La_2O_3 jelenléte a 20% Ni/Al_2O_3 katalizátorhoz képest lecsökkentette a felületre rakódott szén mennyiségét.

Sun és munkatársai három különböző módszerrel előállított Ni/Y_2O_3 katalizátoron vizsgálták az etanol gőzreformálását [15]. Röntgen diffrakciós mérésekkel igazolták, hogy mindhárom katalizátorban csak NiO-ra és Y_2O_3-ra jellemző reflexiókat találtak, új vegyület nem képződött. Az így előállított katalizátorokon elvégezték az etanol gőzreformálását 873 K-en azonos körülmények között, és azt találták, hogy a hidrogén szelektivitása mindhárom esetben 50-60% közé esett, jelentős különbséget a katalizátorok között tehát nem tapasztaltak. A víz/etanol mólarány változtatásával (a reakciót 773 K-en hajtották végre) arra az eredményre jutottak, hogy a hidrogén

szelektivitása a 3:1 és 8:1 arányú elegy reakciójakor a legnagyobb. A 3:1 mólarányú elegynél megvizsgálták a hőmérséklet változásának a termékösszetételre gyakorolt hatását is. Azt tapasztalták, hogy a vizsgált 573-923 K hőmérséklet-tartományban az Y_2O_3 bázikus tulajdonságának köszönhetően az etanol nem dehidratálódott, így a termékek között nem találtak etilént, etánt és acetilént sem. A termékeloszlásból megalapították, hogy az 573-653 K hőmérséklet kedvezett a gőzreformálás lejátszódásának. Ezáltal is bizonyították, hogy a Ni/Y_2O_3 katalizátor igen aktív a C-C kötés hasításában. Mivel a termékek között csak nagyon kevés acetaldehidet mutattak ki, arra következtettek, hogy az általuk vizsgált katalizátor kevéssé kedvez az etanol dehidrogéneződésének, azonban jól katalizálja az acetaldehid C-C kötésének szakadását is. A 773-923 K tartományban az etanol konverziója elérte a 100%-ot, a hidrogén szelektivitása pedig meghaladta az 58%-ot. Ilyen körülmények között a metán volt az egyetlen nemkívánatos termék, amely a hidrogén hozamot csökkentette.

Az eddig bemutatott publikációkból is jól látszik, hogy szinte mindegyik vizsgált katalizátor az idő előrehaladtával veszített aktivitásából, vagy akár teljesen dezaktiválódott. Amikor etanolt viszünk a katalizátor felületére, a reakció alatt a szénhidrogének megkötődéséből, illetve a keletkező CO disszociációjából származó szénatomok a felületen szénlerakódást hoznak létre. Ennek kinetikáját számtalan tényező befolyásolja, mint pl. a reaktáns molekula fajtája, tulajdonságai, a reakciókörülmények (hőmérséklet, nyomás), a gáz összetétel, valamint a katalizátor felületének tulajdonságai. A szénlerakódások morfológiáját, reaktivitását sokan, sokféle módszerrel vizsgálták, például transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM), röntgen-diffrakcióval (XRD) vagy hőmérséklet programozott redukcióval (TPR).

Cavallaro és munkatársai TEM felvételek alapján azt találták, hogy a szénlerakódás héjszerű struktúrájával beborítja és magába zárja a katalizátor fémszemcséit, így gátolva a reaktáns molekulák hozzáférését a fémhez [16]. A Rh/Al_2O_3–on végzett reakció utáni szénlerakódást vizsgálva két tényezőhöz, az etanol termikus bontásához és az Al_2O_3 hordozó savas tulajdonságához kötötték a felületi szénképződést, közismert ugyanis, hogy a felületén lévő savas centrumok elősegítik a CH_x csoportok polimerizációját.

Erdőhelyi és munkatársai korábban nemcsak a felületi szén mennyiségét határozták meg különböző reakciókban [17,18], hanem H_2 áramban felfűtve (hőmérséklet programozott reakció, TPR) a katalizátort, a felületre rakódott szén reaktivitására is kaptak információt. Bebizonyították, hogy többféle típusú felületi szén

képződhet, melynek egy része már szobahőmérsékleten, másik része 323-523 K tartományban, míg nagyobb hányada csak 643 K felett alakul át metánná és távozik el a felületről. A különböző hordozós Rh katalizátorok hasonló jellegű TPR görbét mutattak.

Felmerül a kérdés tehát, hogy ha a felületre lerakódott szén dezaktiválja a katalizátort, hogyan lehet meggátolni, vagy visszaszorítani a képződését. A gőzreformálás ígéretes eljárásnak bizonyulhat H_2 előállítására, de gyakorlati felhasználásának gátat szabhat a nagy hőigénye, mivel a reakció erősen endoterm. A két problémát egyszerre megoldhatjuk a rendszerbe történő meghatározott mennyiségű O_2 bevezetésével. Így ugyanis a szenet leoxidálhatjuk a katalizátor felületéről, ezzel csökkenthetjük a dezaktiválódás mértékét. Cavallaro és munkatársai ezzel bizonyítottan megnövelték a Rh/Al_2O_3 katalizátor élettartalmát. Az O_2 jelenléte vizsgálataik szerint nem befolyásolta a H_2 szelektivitását. Az O_2 egyetlen nemkívánatos hatása a fémrészecskék szintereződése volt, ami a szén oxidációja során felszabaduló hő miatt következik be felületi forró helyeket hozva létre.

Garcia és Laborde termodinamikai számításokat végeztek az etanol gőzreformálását és a felületi szénlerakódás körülményeit is figyelembe véve [19]. Számításaikat 1-9 atmoszféra nyomástartományban és 0:1-10:0 mólarányban változó víz és etanol mennyiségének függvényében végezték. Megállapították, hogy a hidrogén termelésének a 650 K feletti hőmérséklet, atmoszférikus nyomás és vízfelesleg kedvez, ilyen körülmények között ugyanis metán csak minimális mennyiségben képződhet, és a szénlerakódás termodinamikailag kedvezőtlen. Az 1-nél alacsonyabb víz:etanol arány bármely nyomáson és hőmérsékleten a szén lerakódásának kedvez, míg a 10:1 mólarány esetén egyáltalán nem rakódik szén a katalizátor felületére.

Mirodatos és munkatársai $Ni\text{-}Cu/SiO_2$ katalizátoron tanulmányozták, hogyan hat az etanol gőzreformálására a hőmérséklet változása és a különböző mólarányban betáplált etanol és víz, valamint megvizsgálták azt is, hogyan alakul a katalitikus folyamat, ha a reaktánsok mellett oxigént is táplálunk a rendszerbe [20,21]. A víz és az etanol 3,7 mólarányú elegyének reakciójakor a hőmérséklet emelésével 573-tól 873 K-ig a víz konverziója nőtt, mialatt az etanol teljes mértékben átalakult a vizsgált hőmérséklet-tartományban. A H_2 és a CO_2 szelektivitása a hőmérséklet emelésével egyre nagyobb lett, míg az egyetlen melléktermék, a metáné csökkent. A legnagyobb H_2 szelektivitást 873 K-en érték el, így a paraméterek további változtatásának hatását ezen a hőmérsékleten vizsgálták. A víz:etanol mólarányt 1,5 és 6 között változtatva az etanol ugyancsak teljes mértékben átalakult, és a hidrogén szelektivitása kismértékben

(10%) megnőtt. A kisebb vízkoncentráció a CO_2/CO_x mólarány csökkenését idézte elő, ami magyarázható a vízgáz reakció egyensúlyának megváltozásával. Hogy ezt a hatást kiküszöböljék, oxigént is kevertek a reaktánsokhoz. Azt tapasztalták, hogy ha a reaktánselegyben az O_2:C_2H_5OH arány 0,8, akkor a hidrogén szelektivitása majdnem 100% volt, és a CO_2/CO_x arány 1,2-szer nagyobb lett, mint oxigén jelenléte nélkül. A reakciók után végzett felületi szénlerakódás vizsgálatakor arra az eredményre jutottak, hogy a lerakódott szén nagy része CO_2-dá oxidálható viszonylag magas hőmérsékleten (a CO_2 képződés 853 K-en mutatott maximumot), és mennyisége csak kismértékben függött a reakció hőmérsékletétől. Amikor a reakció után a katalizátort hidrogénben fűtötték fel, kétféle szénlerakódást mutattak ki: egy kisebb mennyiségű, de nagyobb reakcióképességűt (T_{max} = 473 K), és egy nagyobb mennyiségű, de kevésbé reakcióképes szénfajtát (T_{max} = 893 K). A hidrogénezhető szén mennyisége azonban csak töredéke volt az oxigénnel meghatározható szénének.

Az oxigén jelenléte nemcsak a katalizátor élettartamának megnövelése szempontjából lehet előnyös. Az etanol gőzreformálása, mint ahogy azt az (1) egyenletnél is jeleztük, endoterm folyamat, azaz hőt nyel el. Amennyiben a reagáló elegyhez olyan anyagot keverünk, melynek reakciója az etanollal exoterm, és ha a hőelnyelés és a hőképződés kiegyenlíti egymást, akkor autoterm folyamatról beszélünk. Az etanol égése exoterm folyamat:

$$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad \Delta H_r = -\ 1280\ \text{kJ/mol} \quad (3)$$

Ha tehát a reaktorba táplált etanolhoz és vízhez megfelelő mennyiségű oxigént is keverünk, és az etanol megfelelő hányadát eloxidáljuk, a (3) egyenletben felszabaduló hővel fedezhetjük a gőzreformálás jelentős hőigényét. Ezáltal megvalósíthatjuk az etanol autoterm gőzreformálását is.

Ezt vizsgálták Cavallaro és társai [22,23] 5% Rh/Al_2O_3 katalizátoron. A kapott eredményeket összehasonlították az ugyanezen a katalizátoron korábban nyert gőzreformálási adatokkal. Céljuk az optimális O_2-etanol arány beállítása volt 100%-os etanol konverzió mellett, valamint a katalizátoron felhalmozódó szén mennyiségének csökkentése. A katalizátort impregnálással gyártották $RhCl_3$ vizes oldatából és γ-Al_2O_3-ból. A reakciókat 923 K-en végezték kvarcreaktorban. A reakciók során a kontaktidő különböző volt, 0,655 s < τEtOH < 0,012 s közötti intervallumban változott. Eredményeik szerint a 100%-os etanol konverzió 0,048 s kontaktidő felett következett

be, és a legjobb szelektivitási eredményeket 0,655 s-nál érték el. Megállapították, hogy az 5% Rh/Al_2O_3 megfelelő katalizátora az etanol reformálásának (akár gőzreformálásról, akár autoterm reformálásról beszélünk), illetve azt is, hogy a gőzreformálással magasabb hőmérsékleten és nagyobb kontaktidővel érhetőek el ugyanazon eredmények, mint az autoterm reformálással.

Navarro és munkatársai [24] cériummal és lantánnal adalékolt Al_2O_3 hordozóra felvitt Pt katalizátoron vizsgálták az etanol oxidatív reformálását. A $Pt/(Ce)/Al_2O_3$ katalizátor sokkal aktívabbnak bizonyult, mint a La-nal adalékolt minta. Kisebb promotáló hatást észleltek, ha a hordozót Ce-mal és La-nal is adalékolták. TPR és XPS mérésekkel igazolták, hogy a Pt és a Ce között fellép egy erős kölcsönhatás, és feltehetőleg ez felelős a katalizátor kiemelkedő aktivitásáért. Úgy gondolták, hogy a Pt-Ce kölcsönhatás befolyásolja az etanol adszorpcióját és bomlását CH_4 és CO irányába, valamint a termékek másodlagos reakcióit. Amennyiben Ce-t és La-t is tartalmazott a hordozó, a Pt-Ce kölcsönhatás jelentéktelenné vált.

Velu és munkatársai Cu-Ni-Zn-Al vegyes oxidokon vizsgálták az etanol reformálását [25]. Tanulmányozták a Cu/Ni arány, a hőmérséklet, az O_2/etanol arány, a kontaktidő, valamint a CO adagolás hatását a katalizátorok aktivitására. Az etanol konverziója 573 K-en minden esetben teljesnek bizonyult. A Cu arányának növelése az etanol dehidrogéneződését, azaz az acetaldehid képződését részesítette előnyben. A Ni adalékolás hatására megnőtt a C-C kötés hasadásának a valószínűsége, így CO, CO_2, és CH_4 is keletkezett. A hidrogén képződése egy etanol molekulára számítva 2,5 - 3,5 molt ért el. Amennyiben a Cu helyett Co-ot építettek be a katalizátorba, a nem kívánatos termékek, mint pl. az acetaldehid, metán, szén-monoxid szelektivitása lecsökkent.

A kinetikai vizsgálatok eredményeinek ismeretében egyre több kutató figyelme fordult afelé, hogy milyen felületi formák és reakciók határozzák meg az etanol katalitikus gőzreformálásának útját. E célból többek között felületkémiai módszerekkel, infravörös spektroszkópiával és hőmérséklet programozott deszorpciós kísérletekkel tanulmányozták az etanol adszorpciójakor a katalizátorral kialakuló kölcsönhatásokat.

Lee és munkatársai az etanol adszorpcióját és reakcióját vizsgálták Pt(111) felületén XPS segítségével, és hőmérséklet programozott deszorpciós (TPD) módszerekkel [26]. Megállapították, hogy az etanol 100 K-en molekulárisan adszorbeálódik (0,44 ML borítottsággal). A monoréteg feletti etanol rétegek 150 K-en távoznak, majd az etanol monoréteg 60%-a molekuláris formában deszorbeálódik 200 K felett, bomlási reakciókkal versengve. A bomlás dehidrogéneződéssel kezdődik, amely

során metastabil acetil köztitermék keletkezik, majd ez 250 K felett dekarbonileződik kemiszorbeált CO-ot és metil csoportokat adva. Ezeknek a metil csoportoknak jelentős része ezután 270 K felett metánná hidrogéneződve deszorbeálódik a felületről, míg a többi hidrogénre és felületi CH_x csoportokra bomlik.

Yee és munkatársai az etanol felületi reakcióit tanulmányozták TPD-vel és Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával (FTIR) hidrogénnel redukált, valamint redukálatlan 1% Pt/CeO_2-on [27]. A TPD során a redukálatlan mintán azt tapasztalták, hogy 475 K-en acetaldehid és etanol deszorbeálódott, majd egy magasabb hőmérsékletű deszorpciós lépésben metán, CO_2, CO, benzol keletkezett, valamint nyomokban krotonaldehid jelenlétét mutatták ki. A redukált Pt/CeO_2 esetében az acetaldehid és az etanol kivételével a többi termék magasabb hőmérsékleten deszorbeálódott a redukálatlan mintához képest. Az IR spektrumok alapján megállapították, hogy az etanol 309 K-en történő adszorpciójakor mono és bidentát etoxi csoportok keletkeznek, melyekhez a 1078 illetve a 1037 cm^{-1}-es sávok egyértelműen hozzárendelhetők. Eredményeik alapján arra következtettek, hogy ezek a felületi formák a hordozó Ce^{4+} kationjain helyezkednek el. Tiszta, redukálatlan CeO_2 felületén az etoxi csoportok könnyen acetáttá oxidálódtak, míg fém jelenlétében ez nem játszódott le. Az etoxi csoportok mellett híd szerkezetű CO jelenlétét is kimutatták. A hőmérséklet emelésével az etoxi csoportok elnyelési sávjainak intenzitása egyre csökkent, miközben adszorbeált acetaldehid és karbonát csoportok jelentek meg a felületen. A hidrogénnel redukált Pt/CeO_2 esetében hasonló felületi formákat azonosítottak. Az egyes formákhoz tartozó elnyelési sávokat a hőmérséklet függvényében vizsgálva megállapították, hogy a karbonátok képződése magasabb hőmérsékleten következik be a redukált katalizátoron, az etoxik viselkedését azonban a redukció nem befolyásolta. Hasonló vizsgálatokat végeztek 1% Pd/CeO_2 és 1% Rh/CeO_2 mintákon [28,29], melyeken hasonló felületi formákat észleltek. Az egyes katalizátorokon nyert eredmények összehasonlításából kiderült, hogy míg a Pt és a Pd/CeO_2-on C-C kötés képződése kedvezményezett, addig a Rh/CeO_2 jól katalizálja az etanol C-C kötésének bomlását. Mindezt azzal bizonyították, hogy a TPD mérések során Pt és Pd tartalmú minták felületéről krotonaldehid és benzol deszorbeálódott, Rh/CeO_2 esetében pedig ilyen termékeket nem találtak.

Vizsgálataikat néhány évvel később Au/CeO_2-on folytatták [30]. IR eredményeik szerint a katalizátor felületét 300 K-en gyengén kötött etanol és etoxi csoportok borítják. A TPD méréseik szerint ezeknek kb. 50%-a etanolként és 7,5%-a

acetaldehidként deszorbeálódott 400-450 K tartományban. A felületen maradt etoxi kis hányadának bomlásával híd szerkezetű CO keletkezett, melynek nagy része CO_2-dá oxidálódva távozott a felületről. 600 K körül a felületet karbonátok borították, melyek főként CO_2-dá bomlottak el.

Cordi és munkatársai Al_2O_3-on, Pd/Al_2O_3-on és PdO/Al_2O_3-on tanulmányozták többek között az etanol és az ecetsav hőmérséklet programozott deszorpcióját [31]. Az ecetsav és a katalizátorok kölcsönhatásának vizsgálata azért került előtérbe, mert az etanol adszorpciójakor felületi acetát csoportok jelenlétét is kimutatták, amelyek nagymértékben befolyásolhatják a katalizátor gőzreformálásbeli aktivitását. A tiszta hordozón az etanol etilénné történő dehidratációja dominált közepes hőmérsékleten, emellett dehidrogéneződés által acetaldehidet is kimutattak, melynek mennyisége harmada volt a hidrogénének. Az acetaldehid többi része valószínűleg további hidrogénvesztés következtében szénlerakódásként maradt a felületen. Valószínűleg az acetaldehid bomlása során keletkezett kis mennyiségű CO_2-ot is detektáltak 800 K felett. Habár az etanol és az ecetsav az Al_2O_3 hordozó felületére adszorbeálódtak, a Pd, jóllehet a hordozó felületének csak kis hányadát foglalta el, jelentősen megnövelte az adszorbeátumok bomlásának mértékét, és mindinkább a dehidrogéneződés felé terelte a folyamatot. Mindebből arra következtettek, hogy az adszorbelt etanol illetve ecetsav a Pd-hoz diffundált majd átugrott a felületére, ahol bomlást szenvedett. Mindkét adszorbeátum esetében a Pd/Al_2O_3 katalizátor hordozójának felületén kevesebb reakció játszódott le, mint magán a tiszta hordozón, de a termékek ugyanabban a hőmérséklet-tartományban képződtek. Például az etanol dehidratációja a tiszta hordozóhoz képest visszaszorult ugyan a Pd/Al_2O_3-on, de mindez ugyanabban a hőmérséklet-tartományban történt, amelyben nagy mennyiségű etilént detektáltak Al_2O_3-on. Az ecetsav bomlása 600 K felett kezdődött, és még nem ért véget 873 K körüli hőmérsékleten sem. A C-C kötés felszakadt, aminek következtében CO és CO_2 képződött az α-szénatomból, illetve CH_3 csoportok maradtak a felületen, melyek metánná hidrogéneződtek. A metán mennyisége azonban jóval kevesebb volt, mint a CO-é és a CO_2 együtt, és a többi β-szénatom a felületen maradt. Az egyre növekvő hidrogén mennyiségét a CH_3 csoportok hidrogénné és felületi szénné történő bomlásának tulajdonították. A Pd jelenléte nagymértékben csökkentette a vizsgált vegyületek átalakulását, és a termékeloszlásra is kihatott. Mivel a tiszta hordozón és a Pd tartalmú mintán is szinte ugyanannyi anyag adszorbeálódott, feltételezték, hogy az adszorpció a hordozón játszódott le. Pd/Al_2O_3-on csak kis mennyiségű etanol dehidratálódott etilénné és dehidrogéneződött acetaldehiddé

ugyanabban a hőmérséklet-tartományban. Molekuláris etanol alacsonyabb hőmérsékleten deszorbeálódott, mint tiszta Al_2O_3-on. Az etanol széntartalmának körülbelül a fele CO-dá alakult, hidrogéntartalmának ugyancsak a fele H_2-ként deszorbeálódott. Mivel kevesebb metán képződött, mint CO, arra következtettek, hogy valamennyi β-szénatom és hidrogén a katalizátoron maradt. Az ecetsav bomlására úgy hatott a Pd jelenléte, hogy főként dehidrogéneződés által képződött termékek keletkeztek. A fő termék a CO és a H_2 volt, emellett ugyanabban a hőmérséklet-tartományban CO_2 és metán is képződött jelentősen kisebb mennyiségben. Pd jelenlétében az ecetsav bomlása mintegy 50 K-nel alacsonyabb hőmérsékleten kezdődött.

Hoogers és munkatársai ecetsav bomlását vizsgálták Rh(111) felületén [32]. Az ecetsavat 130 K-en adszorbeáltatták a Rh egykristály felületére, aminek következtében 130-200 K tartományban az ecetsav több rétegben borította be a felületet, 220-280 K-en vegyes hidrogén/acetát monoréteg, majd 300 K-felett már csak acetát monoréteg fedte az egykristályt a hidrogén deszorpciója után, amely 400 K körül hidrogénre és CO_2-ra bomlott el. Lézer indukált deszorpcióval és TPD mérésekkel megvizsgálták, milyen hatással van az oxigén, illetve a kálium jelenléte az ecetsav bomlására, ezért még az ecetsav adszorpciója előtt oxigént valamint káliumot adszorbeáltattak az egykristály felületére. Azt találták, hogy az oxigén stabilizálja az acetát csoportokat, ugyanis a TPD során képződött szén-dioxid magasabb hőmérsékleteken deszorbeálódott, mint a tiszta Rh esetében. Ezzel szemben a kálium jelenléte a deszorpciót alacsonyabb hőmérsékletek felé mozdította, csökkentve tehát az acetátok stabilitását. A kapott eredményeket elektrosztatikus okokra vezették vissza. Magyarázatuk szerint az elektornegatív sajátsággal rendelkező oxigén és az elektorpozitív acetát közötti töltésátvitel (charge transfer) következtében az acetát stabilitása megnő. A kálium destabilizáló hatását, lévén, hogy a kálium is és az acetát is elektropozitív sajátságú, azzal magyarázták, hogy az erősen pozitív kálium töltésátvitellel depolarizálja az acetát csoportokat, így azoknak a gyenge pozitív sajátsága kissé negatívvá válik. Ez legyengíti az acetátok közötti intermolekuláris erőket, ezért már alacsonyabb hőmérsékleten elbomlanak.

Rachmady és Vannice DRIFTS és TPD mérésekkel igazolták, hogy az ecetsav Pt/TiO_2-ra történő adszorpciójakor az oxid felületén molekuláris ecetsav, acil és bidentát acetát csoportok találhatók, míg a Pt-hoz CO kötődődik, ami az ecetsav dekarbonileződése során képződik [33,34]. TPR mérésekkel bizonyították, hogy

hidrogénben felfűtve az adszorbeált réteget az acil csoportok hamarabb reakcióba léptek a hidrogénnel, melynek eredményeként elsősorban acetaldehid, valamint etanol keletkezett. Az acetát csoportok csak 500 K feletti hőmérsékleten léptek reakcióba a hidrogénnel.

Számos közleményt találhatunk, amelyekben azt tanulmányozták, hogy a különböző adalékanyagok hogyan módosítják a katalizátorok aktivitását egy adott folyamatban. A katalizátorok alkálifémekkel való módosítása igen elterjedt, ugyanis közismert, hogy ezek az elemek elektrondonáló képességükkel jelentősen kihatnak a reaktáns és a katalizátor között fellépő kölcsönhatásra.

Mariño és munkatársai a víz és az etanol 2,5:1 mólarányú elegyét reagáltatták Cu/Ni/K/γ-Al_2O_3 katalizátorokon, amelyben a nikkeltartalmat 0-6 m/m% között változtatták, a réz mennyisége pedig 3 vagy 6 m/m% volt [35,36]. A nikkel mennyiségének növekedésével az etanol konverziója egyre nőtt, emellett a gáz halmazállapotú termékek mennyisége is egyre nagyobb lett. Mindkét réztartalomnál megfigyelték, hogy a Ni tartalom növekedésével a metán és CO szelektivitása is nőtt, míg az acetaldehidé és ecetsavé csökkent. A hidrogén szelektivitását a Ni tartalom alig befolyásolta. Feltételezték, hogy a nikkel jelenléte elősegíti az acetaldehid CO-dá és metánná, illetve az ecetsav CO_2-dá és metánná történő bomlását. Egy későbbi munkájukban [37] Ni/γ-Al_2O_3-on megvizsgálták az etanol gőzreformálásának hőmérsékletfüggését, illetve azt, hogyan hat a katalitikus folyamat kimenetelére a reaktánselegy etanol- és víztartalmának változtatása. Megállapították, hogy mind a magas reakcióhőmérséklet (773 K felett), mind a nagy víz/etanol mólarány megnöveli a hidrogén hozamát (5,2) és szelektivitását (91%), miközben elősegíti a metán gőzreformálását és gátolja a szén lerakódását a katalizátor felületére.

Az alkálifémeknek a felületi acetát csoportokra gyakorolt destabilizáló hatását igazolják Parida és munkatársának eredményei is [38], akik az alkálifémekkel adalékolt ZrO_2 katalizátoron az ecetsav katalitikus ketonizációját vizsgálták. A különböző alkálifémeket tartalmazó katalizátoron az 523-673 K hőmérséklet-tartományban nyert acetonhozamot összehasonlítva azt találták, hogy 573 K felett az aceton mennyisége szinte lineárisan nőtt a hőmérséklettel. A lítium jelentős mértékben lecsökkentette a katalizátor felületét, ezért az igen kis aktivitást mutatott a vizsgált reakcióban. Legtöbb aceton a nátriummal módosított katalizátoron képződött. A nátrium mennyiségét 0-tól 5 mól%-ig növelve az aceton hozama minden hőmérsékleten egyre nagyobb lett. A Röntgen-diffrakciós vizsgálatok szerint a ZrO_2 eredetileg monoklin szerkezetét a

nátrium tetragonálissá módosította. Ilyen jellegű változást többi alkálifém esetén nem észleltek.

Cavallaro és munkatársai a korábbi munkájukat [10] folytatva egy másik publikációban [39] Ni/MgO esetében megvizsgálták, hogyan befolyásolja az aktivitást elektron donor anyag jelenléte a katalizátorban, ezért 1 illetve 3% káliummal adalékolt Ni/MgO-on vizsgálták a reakciót. Mindhárom mintán kezdetben hasonló aktivitást mértek, de a káliumtartalmú katalizátorok esetében az aktivitás kisebb mértékben csökkent. A vizsgálataik szerint a termékeloszlást nem befolyásolta a kálium jelenléte, csak a metán szelektivitás nőtt meg kissé. A kálium hatása abban nyilvánult meg, hogy a promotált katalizátornak megváltozott az elektronszerkezete, mivel az alkáli-oxidról elektrontranszfer indult el a nikkel felé. Ezáltal a C-Ni kötés erősödött, a C-O kötés viszont gyengült, így elősegítve a C-O kötés disszociációját még a deszorpció előtt.

Llorca és munkatársai ugyancsak tovább vitték korábbi kutatásaikat [12], így megvizsgálták a nátrium adalékolás Co/ZnO katalizátorra gyakorolt hatását [40]. Az etanol gőzreformálását az így kapott katalizátoron 523 és 723 K hőmérséklet-tartományban vizsgálták. XPS mérésekkel bebizonyították, hogy a nátrium a katalizátor felületén halmozódik fel. Jelenléte kedvezően befolyásolta az etanol gőzreformálását, ugyanis 623-723 K hőmérsékleten az etanol teljes átalakulása által a hidrogén mennyisége mintegy 5-8%-kal több volt a tiszta Co/ZnO-on nyert eredményekhez képest, ahogy a katalizátor nátriumtartalma nőtt. TEM felvételekkel igazolták, hogy a nátrium jelenléte csökkentette a katalizátor felületére lerakódott szén mennyiségét is. Mivel alacsonyabb hőmérséklet-tartományokban és kis konverziók esetén kísérleteik során az etanol dehidrogéneződése volt a kedvezményezettebb reakcióút, így megvizsgálták DRIFTS mérésekkel az acetaldehid kemiszorpcióját is a különböző nátriumtartalmú katalizátorokon. Eredményeik szerint a nátrium mennyiségét 0,06-ról 0,98%-ra emelve a felületi acetát csoportokhoz tartozó 1589 és 1428 cm^{-1}-es sávok intenzitása lecsökkent, amivel tehát bebizonyították, hogy a nátrium jelenléte kedvezőtlenül hat az acetát csoportok stabilitására.

Takanabe és munkatársai az ecetsav gőzreformálását vizsgálták 0,5% Pt/ZrO_2 katalizátoron [41], mely a katalitikus folyamat kezdetén nagy aktivitással rendelkezett, ám gyorsan dezaktiválódott. A Pt/ZrO_2 esetében az ecetsav gőzreformálására egy bifunkciós mechanizmust állítottak fel, ami szerint a Pt az ecetsav, a hordozó pedig a gőz aktiválásában játszik szerepet. Állításuk szerint a reakció a Pt és a ZrO_2

határfelületén játszódik le. A hordozó azonban jól katalizálja az ecetsav redukcióval képződő aceton oligomerizációját, ami a katalizátor dezaktiválódásához vezet.

Az eddig ismertetett publikációkból jól látszik, hogy munkánk kezdetén az etanol különböző hordozós fémkatalizátorokon végzett katalitikus gőzreformálásával kapcsolatos alapkutatásokba kapcsolódtunk be, amelyek ez idő tájt még csak arra irányultak, hogy feltérképezzék, milyen termékek nyerhetők különböző összetételű katalizátorokon változó reakciókörülmények között. Vizsgálatainkat az Al_2O_3 hordozós nemesfém katalizátorokon kezdtük, majd a kapott eredmények alapján figyelmünket a Pt/Al_2O_3 katalizátorra összpontosítottuk. Célunk nem csak az volt, hogy felmérjük, milyen termékek képződnek a katalitikus folyamatok során, hanem hogy megvizsgáljuk az etanol és a katalizátor között kialakuló kölcsönhatást, amely a katalitikus folyamat meghatározó részét képezi, és ezáltal valószínűsíthessük a reakció mechanizmusát, a hidrogénképződés szelektivitását befolyásoló tényezőket.

3. Kísérleti rész

3.1. A katalizátorok előállítása

A katalizátorokat minden esetben impregnálásos módszerrel állítottuk elő. Az adott fém-klorid ($H_2PtCl_6*H_2O$, $PdCl_2$, $RuCl_3*3H_2O$, H_2IrCl_6, Johnsohn Matthey termékek, 99,99% fémtartalommal) olyan mennyiségű vizes oldatával impregnáltuk a számított mennyiségű hordozót szobahőmérsékleten, hogy a katalizátor fémtartalma 1 illetve 5 m/m% legyen. Hordozóként Al_2O_3-ot (Degussa P110 C1, 100 m^2/g), CeO_2-ot (Ventron, 4 m^2/g), TiO_2-ot (Degussa P25, 50 m^2/g), ZrO_2-ot (Ventron, 5 m^2/g) és SiO_2-ot (Cab-O-Sil, 198 m^2/g) használtunk. A hordozó impregnálása után kapott szuszpenziót infralámpa alatt 393 K-en bepároltuk, szárítottuk, majd porítottuk.

A ZrO_2-dal módosított 1% Pt/Al_2O_3 katalizátorok előállításakor ugyancsak a fent leírt eljárást követtük úgy, hogy a $H_2PtCl_6*H_2O$ megfelelő térfogatú vizes oldatával impregnáltuk az Al_2O_3 és ZrO_2 75-25, 50-50 illetve 25-75 m/m%-os keverékét.

A káliummal módosított 1% Pt/Al_2O_3 előállításakor a hordozót $H_2PtCl_6*H_2O$ és KNO_3 olyan koncentrációjú vizes oldatával impregnáltuk, hogy a katalizátor a káliumot és platinát 0,2:1, 1:1 illetve 2:1 mólarányban tartalmazza. Tömegszázalékra átszámítva tehát az 1% Pt/Al_2O_3 0,04, 0,2 illetve 0,4 m/m% káliumtartalommal rendelkezett.

Az így előállított katalizátorainkat kísérleteink előtt minden esetben előkezeltük, először inert gázáramban 473 K-re fűtöttük, ezen a hőmérsékleten oxidáltuk 20 percen keresztül (40 ml/perc O_2 áram), majd inert gázban 673 K-re emeltük a hőmérsékletet, ahol 60 percig hidrogén áramban tartottuk (40 ml/perc). Előkezelés után 60 ml/perces inert gázáramban a kívánt reakcióhőmérsékletre fűtöttük, illetve hűtöttük a mintát.

A hordozók és a katalizátorok diszperzitását a katalizátor előkezelése után szobahőmérsékleten H_2-adszorpcióval határoztuk meg. A minták előkezelését statikus módon ugyanolyan körülmények között hajtottuk végre, mint a katalitikus reakció előtt. A diszperzitásadatokat az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat
A vizsgált katalizátorok diszperzitás-adatai

Katalizátor	D%	Katalizátor	D%
1% Ir/Al_2O_3	100	1% Pt/ZrO_2	12
1% Pd/Al_2O_3	52	1% $Pt/(25\%ZrO_2+75\%Al_2O_3)$	35
1% Ru/Al_2O_3	3	1% $Pt/(50\%ZrO_2+50\%Al_2O_3)$	26
1% Pt/Al_2O_3	49	1% $Pt/(75\%ZrO_2+25\%Al_2O_3)$	19
1% Pt/CeO_2	3	1% Pt/Al_2O_3+0,04% K	67
5% Pt/Al_2O_3	49	1% Pt/Al_2O_3+0,2% K	50
1% Pt/TiO_2	27	1% Pt/Al_2O_3+0,4% K	86
1% Pt/SiO_2	30		

3.2. Módszerek

3.2.1. A katalitikus reakciók kivitelezése

A katalitikus reakciókat áramlásos rendszerű, állóágyas, kvarccsőből készült (1 cm külső átmérőjű és 15 cm hosszú) reaktorban hajtottuk végre. Minden esetben 50 mg katalizátort használtunk, amiből először pasztillát készítettünk, majd ennek töredékeit a reaktor közepébe, kvarcgyapot ágyba helyeztük el. A reaktor holtterét kvarctörmelékkel töltöttük ki, és a végét üveggyapottal zártuk le. A reaktor hőmérsékletét egy digitális hőmérsékletszabályzóval vezérelt elektromosan fűthető kályhával biztosítottuk. Az előkezelés után a tiszta etanolt, illetve az etanol és víz 1:3 vagy 1:9 mólarányú keverékét infúziós pumpa segítségével 0,3 ml/h sebességgel egy fűtött térrészbe juttattuk, majd az elpárologtatott reaktánselegyet 60 ml/perces Ar árammal keverve a reaktorba juttattuk. A gázvezetésre réz csőrendszert használtunk, amelyet egyenfeszültséggel fűthető fűtőszállal tekertünk körbe a víz és az etanol kondenzációjának megakadályozása céljából.

A termékeket egy HP PlotQ típusú kolonnával, valamint hővezetőképességi (TCD) és lángionizációs (FID) detektorral ellátott Agilent 6890N gázkromatográf (GC) segítségével analizáltuk. A szén-monoxid és a szén-dioxid pontosabb kimutathatósága érdekében a műszerünk egy metanizáló egységet is tartalmazott, ami az előbb említett

anyagokat hidrogén áramban Ni katalizátor segítségével a FID detektorban nagy érzékenységgel detektálható metánná alakít át. A gázkromatográf vezérlését és a kromatogramok kiértékelését az Agilent által a készülékhez adott ChemStation nevű szoftverrel végeztük.

A kromatogramokból nyert anyagmennyiség adatok segítségével kiszámítottuk a hidrogén és a többi termék szelektivitását az alábbi képletek szerint:

$$S_{H_2} = \frac{x_{H_2}}{\sum_i x_i n_i} * 100 \qquad S_i = \frac{x_i n_i}{\sum_i x_i n_i} * 100$$

ahol x_i és x_{H_2} az adott termék (i) illetve a hidrogén móltörtje, n_i pedig a hidrogén atomok számának fele illetve a szénatomok száma az adott termék molekulájában.

Az etanol konverzióját az alábbi képlettel definiáltuk:

$$K = \frac{\sum_i x_i n_i}{x_0 + \sum_i x_i n_i} * 100$$

ahol x_i az adott termék móltörtje, n_i az adott termék szénatomjainak száma az etanol szénatomszámához viszonyítva, x_0 pedig az el nem reagált etanol móltörtje.

Az etanol konverzióját és a termékek szelektivitását a kromatogramokból nyert anyagmennyiségekből Microsoft Excel segítéségével számoltuk ki, majd az Origin szoftver segítségével ábrázoltuk.

3.2.2. A felületi szén meghatározása

A reakció folyamán a katalizátorra lerakódott szén mennyiségének meghatározását hőmérséklet programozott redukcióval (temperature programmed reduction, TPR) határoztuk meg, közvetlenül a katalitikus reakció végrehajtása után. A reaktánsokat minden esetben 2 órán kresztül tápláltuk a reaktorba. A reakció után a katalizátort Ar-áramban 373 K-re hűtöttük, majd 40 ml/perces hidrogén áramban 5 K/perc sebességgel 1173 K-ig fűtöttük. A keletkező termékek minőségét és mennyiségét ugyancsak gázkromatográffal határoztuk meg.

3.2.3. Hőmérséklet programozott deszorpció

Az etanol adszorpcióját és hőmérséklet programozott deszorpcióját (temperature programmed desorption, TPD) egy mikromérleggel (Netzsch STA 409 PC) és ahhoz on-line kötött Balzers QMS 200 tömegspektrométerrel vizsgáltuk. A katalitikus reakció kivitelezésénél leírt előkezelés után a katalizátort tartalmazó kamrát He-mal való öblítés közben szobahőmérsékletre hűtöttük. Az etanolt úgy adszorbeáltattuk a felületre, hogy a vivőgázt (He, 40 ml/perc) 30 percig 273 K hőmérsékletű etanolon buborékoltattuk át és vezettük a katalizátorra. Ezt követően a kamrát ismét átöblítettük tiszta héliummal 15 percig. A felületen megkötődött etanol mennyiségére a katalizátor súlyváltozásából következtettünk. A mintánkat ezután 20 K/perces sebességgel tiszta, vagy 3% vizet tartalmazó 40 ml/perces hélium áramban szobahőmérsékletről 900 K-ig fűtöttük, és a deszorbeálódó termékeket tömegspektrométerrel követtük.

3.2.4. Infravörös spektroszkópiás (IR) vizsgálatok

A katalizátor felületén kialakuló felületi formák infravörös spektroszókpiás analíziséhez a katalizátorból készített pasztillát egy ultravákuum IR cellába helyeztük (alapnyomás: $1{,}33*10^{-5}$ Pa) és az etanol adszorbeáltatása előtt 573 K-en 20 percig 1,33 hPa nyomású oxigénben tartottuk, majd 15 perces szívatás után ugyanezen a hőmérsékleten 60 percig 1,33 hPa hidrogénben redukáltuk. Az IR cellát ugyancsak elektromosan fűtöttük. Az előkezelés után a gáztér 30 percen át tartó szívatása közben a mintát 300 K-re hűtöttük, ahol 15 percig 1,33 hPa etanol gőzben tartottuk, majd szívatás után felvettük mind a felület, mind a gázfázis IR spektrumát. A felületen kialakuló formák stabilitásának vizsgálatához a mintát meghatározott hőmérsékletekre fűtöttük, és 1 perc után szobahőmérsékletre hűtöttük, ahol felvettük a spektrumokat. Az IR mérésekhez Genesis (Mattson) FTIR spektrométert használtunk, melynek hullámszám pontossága ±2 cm^{-1} volt. Az előkezelt minta spektrumát (háttérspektrum) és az aktuális gőz spektrumot minden esetben levontuk a gőz jelenlétében felvett spektrumból. Az IR cella gázfázisát tömegspektrométerrel (Balzers QMS 200) analizáltuk. A felvett IR spektrumok, illetve a tögmegspektrometriás analízisek eredményeinek ábrázolását ugyancsak az Origin szoftver segítségével valósítottuk meg.

A katalitikus reakció közben a felületen létrejövő felületi formák analíziséhez egy CaF_2 ablakkal rendelkező Specrea Tech gyártmányú diffúz reflexiós infravörös cellával ellátott BioRad FTS-135 típusú FTIR spektrométert használtunk (DRIFTS). A minták előkezelését és a reakció kivitelezését minden esetben a katalitikus reakcióknál alkalmazott körülményekkel megegyezően, áramlásos rendszerben azonos hőmérséklet és térsebesség mellett végeztük.A spektrumokat a reakció indításától számított különböző intervallumokban rögzítettük.

4. Eredmények

4.1. Az Al_2O_3 hordozós nemesfém katalizátorok vizsgálata

4.1.1. Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok

A különböző nemesfémeket tartalmazó Al_2O_3 hordozós katalizátorra adszorbeáltatott etanol IR spektrumain nem tapasztaltunk jelentős különbségeket, így a kapott eredményeket az Ir/Al_2O_3 példáján mutatjuk be. Az Al_2O_3-on adszorbeált etanol spektrumait példaként csak néhány hőmérsékleten ábrázoltuk, ám a hőmérséklet változtatásának hatását részletesen ismertetjük.

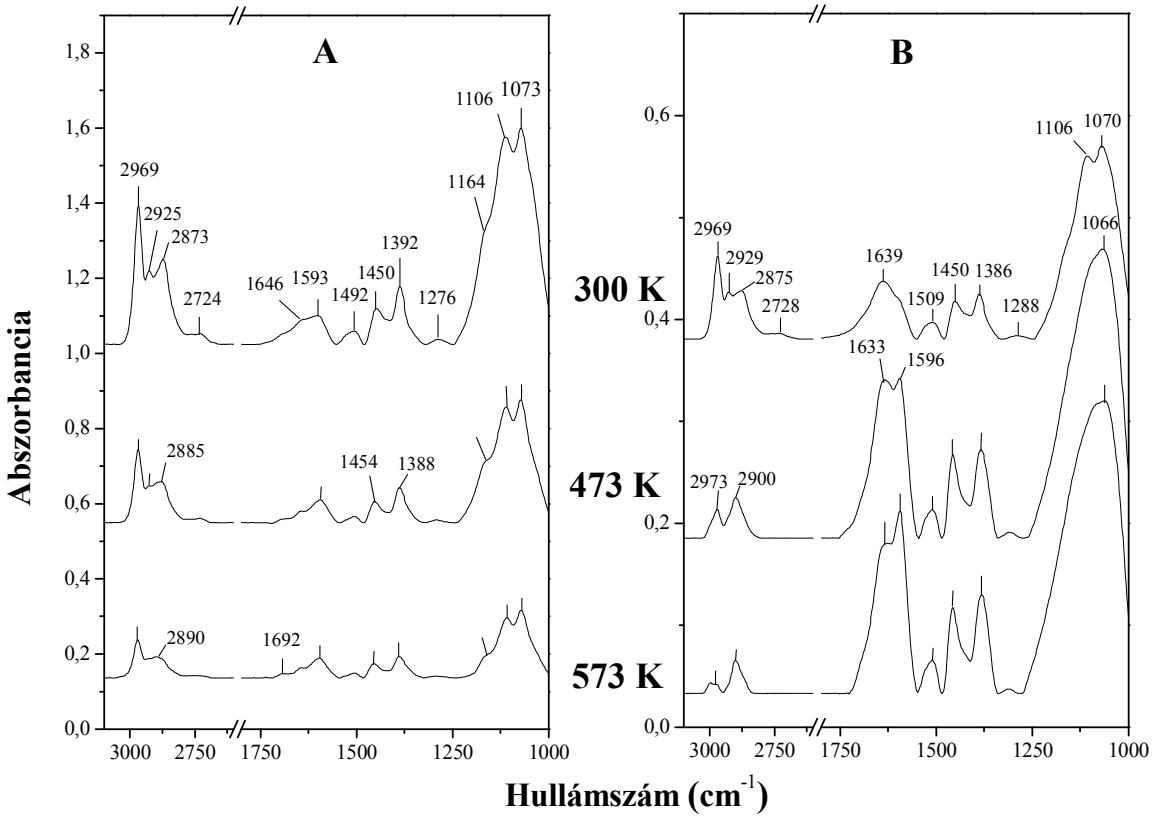
A tiszta hordozóra (1.A ábra) és az Ir/Al_2O_3-ra (2.A ábra) 300 K-en adszorbeáltatott etanol IR spektrumán molekulárisan adszorbeált etanolra és etoxi csoportokra jellemző sávokat találtunk (2. táblázat). A többi sávot az etanol felületi reakciójában keletkezett termékekhez rendelhetjük. A 3405 cm^{-1}-es maximummal rendelkező széles sávok a hordozó OH csoportjaihoz hidrogénhídkötéssel kapcsolódó

2. táblázat
Az etanol adszorpcióját követően létrejövő elnyelési sávok Al_2O_3 hordozós nemesfémeken

	Al_2O_3 [42]	**Al_2O_3(*)**	**Pt/Al_2O_3(*)**	**Ir/Al_2O_3(*)**	**Pd/Al_2O_3(*)**	**Ru/Al_2O_3(*)**
$\nu_a(CH_3)$	2970	2967	2974	2973	2973	2972
$\nu_a(CH_2)$ [14] vagy $\nu_s(CH_3)$ [15]	2930	2923	2930	2931	2933	2932
$\nu_s(CH_2)$	2900		2892	2903	2903	2903
$\nu_s(CH_3)$	2870	2875		2875	2877	2876
$\delta_a(CH_3)$	1450	1446	1446	1448	1449	1449
$\delta_s(CH_3)$	1390	1391	1391	1390	1391	1390
$w(CH_2)$				1361	1361	1360
δ(OH) etanolban		1272	1272	1277	1277	1276
ν (C-O) ν (C-C)	1170	1167	1167	1166	1167	1167
ν_a(CCO) monodentát	1115			1118	1112	1112
ν (C-C)		1096	1096	1095	1097	1098
ν_s(CCO) bidentát	1070			1076	1075	1075
ν_a(CCO) bidentát		1052	1052	1052	1052	1050

(*)saját mérés

molekuláris etanolként azonosíthatók. A 3600 cm^{-1} felett észlelt negatív abszorbanciák a hordozó szabad OH csoportjainak az előbb említett forma kialakulásából adódó fogyásának tulajdoníthatók. A 2000-1800 cm^{-1}-es tartományban az Al_2O_3-hordozós nemesfémeken adszorbeált CO jelenlétét mutattuk ki.



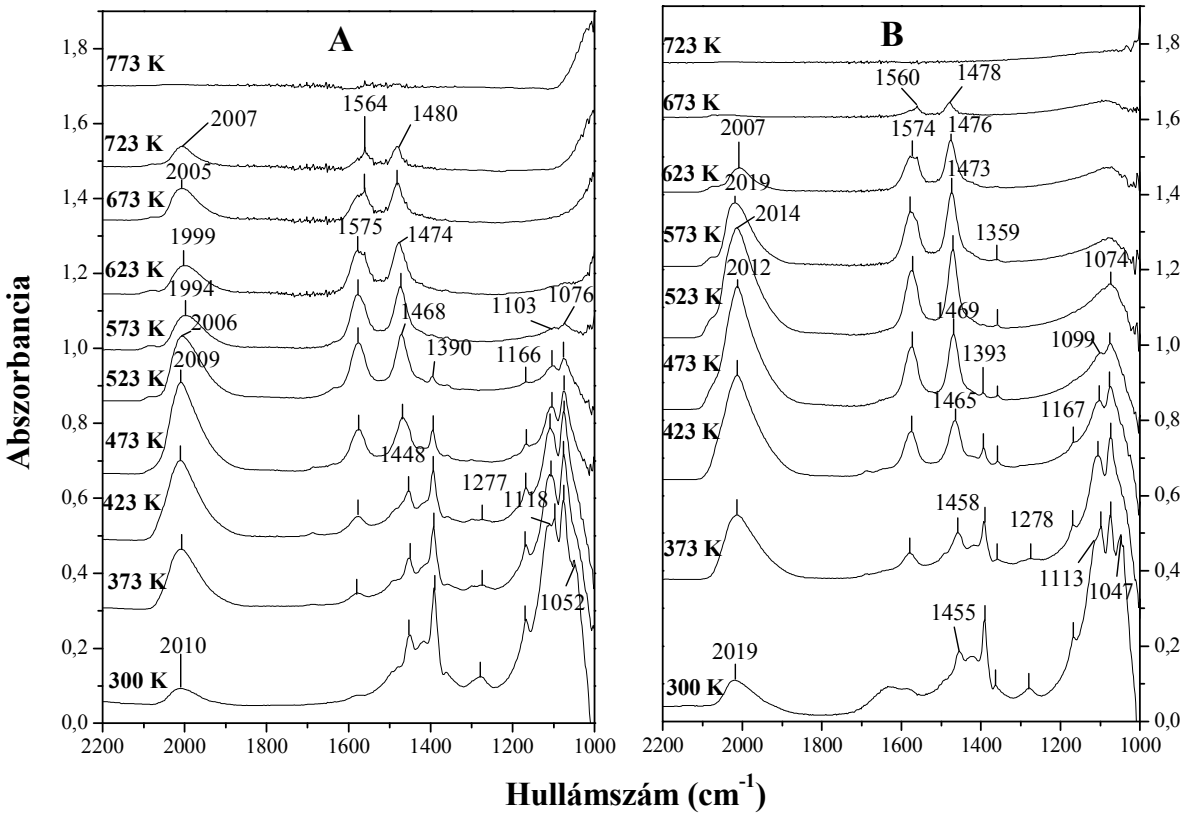
1. ábra

Az Al_2O_3-on adszorbeált etanol IR spektrumai különböző hőmérsékleten vákuumban (A) és víz jelenlétében (B)

Különböző hőmérsékletre fűtve az adszorbeált réteget azt tapasztaltuk, hogy az adszorpciót követő spektrum C-H vegyértékrezgés tartományában (3100-2600 cm^{-1}) észlelt sávok a hordozós nemesfémeken 573 K-ig, Al_2O_3-on pedig 673 K-ig egyre kisebb intenzitással jelentek meg, majd e hőmérsékletek felett intenzitásuk hirtelen, nagymértékben lecsökkent. Hasonló eredményeket figyelhettünk meg az 1700-900 cm^{-1} tartományban is. A hordozós nemesfémeken 373 K-től kezdve 1593 cm^{-1}-nél és 1450-1454 cm^{-1}-nél új sávok jelentek meg, melyek felületi acetát csoportokhoz rendelhetők. A molekulárisan adszorbeált etanol δ(OH) sávjainak jelenlétét (1276 cm^{-1}) Al_2O_3

felületén 523 K-ig, Ir/Al_2O_3-on pedig 473 K-ig figyeltük meg. A hidrogén híd kötéssel kapcsolódó etanol jelenlétére utaló sávok tiszta hordozón 573 K-ig, a hordozós nemesfémen 623 K-ig voltak jelen.

A $CO_{(a)}$-hoz tartozó sávok helye és intenzitása a hordozós nemesfémeken a fém fajtájától és a hőmérséklettől függően változott. A szobahőmérsékletű etanol adszorpció után Ir/Al_2O_3 estében 2010 cm^{-1}-nél jelentkező sáv intenzitása 473 K-ig fokozatosan nőtt, majd e hőmérséklet felett egyre kisebb intenzitással jelent meg a spektrumokon. Ezzel egyidőben 473 K–nél magasabb hőmérsékleten az elnyelési sáv alacsonyabb hullámszámok felé tolódott, és csak 673 K-től kezdett ismét magasabb hullámszámoknál megjelenni.



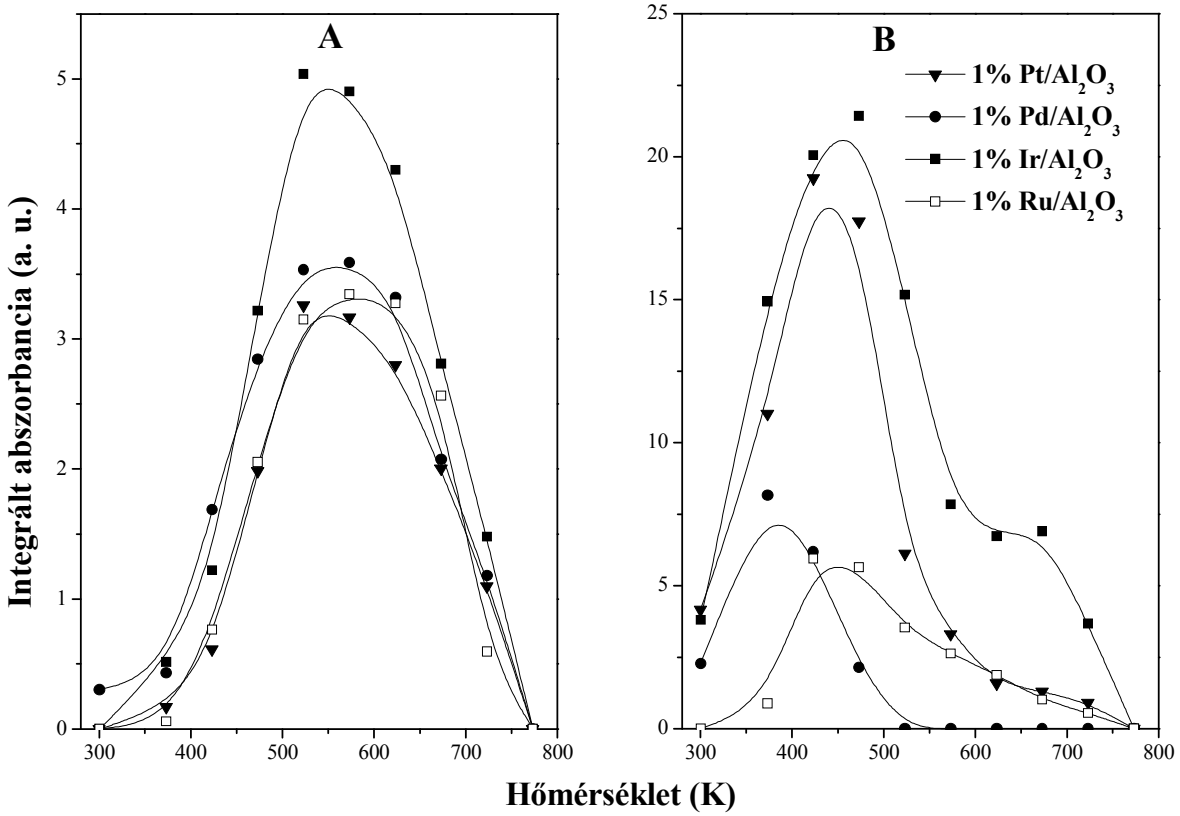
2. ábra

Az Ir/Al_2O_3-on adszorbeált etanol spektrumai különböző hőmérsékleten vákuumban (A) és víz jelenlétében (B)

Víz jelenlétében az Al_2O_3-ra adszorbeáltatott etanol spektrumán nem tapasztaltunk jelentősebb változásokat (1.B ábra), azonban az Ir/Al_2O_3 felületén már

300 K-en megjelentek a 1574 és 1458 cm^{-1}-es sávok (2.B ábra). A víz emellett a 1074 cm^{-1}-es sáv stabilitását is megnövelte, mivel az még 673 K felett is észlelhető volt a spektrumokon. A többi elnyelési sáv helye és intenzitása, illetve a felületi formák stabilitása nem változott jelentősen víz hatására.

A 3. ábra bemutatja, hogyan befolyásolja a hőmérséklet a felületi acetát csoportokhoz, valamint a nemesfémen adszorbeált szén-monoxidhoz rendelhető sávok integrált abszorbanciáit a különböző nemesfémtartalmú katalizátorokon. Az 1574 cm^{-1} körüli sáv integrált abszorbanciája mindegyik katalizátoron azonos hőmérsékleten érte el maximális értékét. Ezzel párhuzamosan a legtöbb szén-monoxid az irídium és a platina tartalmú minta felületén kötődött meg, a többi nemesfém tartalmú katalizátoron jóval kisebb mennyiségű szén-monoxidot mutattunk ki.

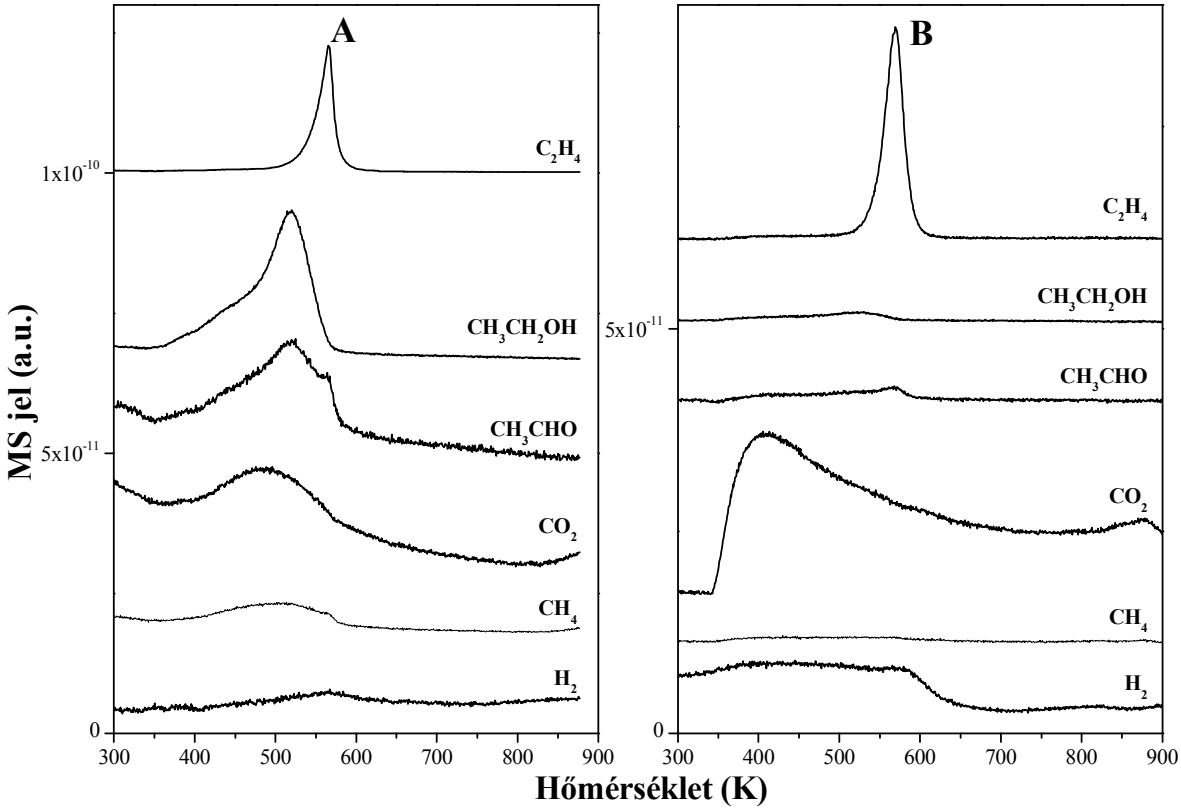


3. ábra

A felületi acetátok (A) és a $CO_{(a)}$ (B) sávjainak integrált abszorbanciái Al_2O_3 hordozós nemesfémeken

4.1.2. Hőmérséklet programozott deszorpció

Az Al_2O_3-hordozós nemesfémek felületén valamint a tiszta hordozón kb. 14,4-16,0 mg/g etanol adszorbeálódott, amit mikromérleg segítségével határoztunk meg.

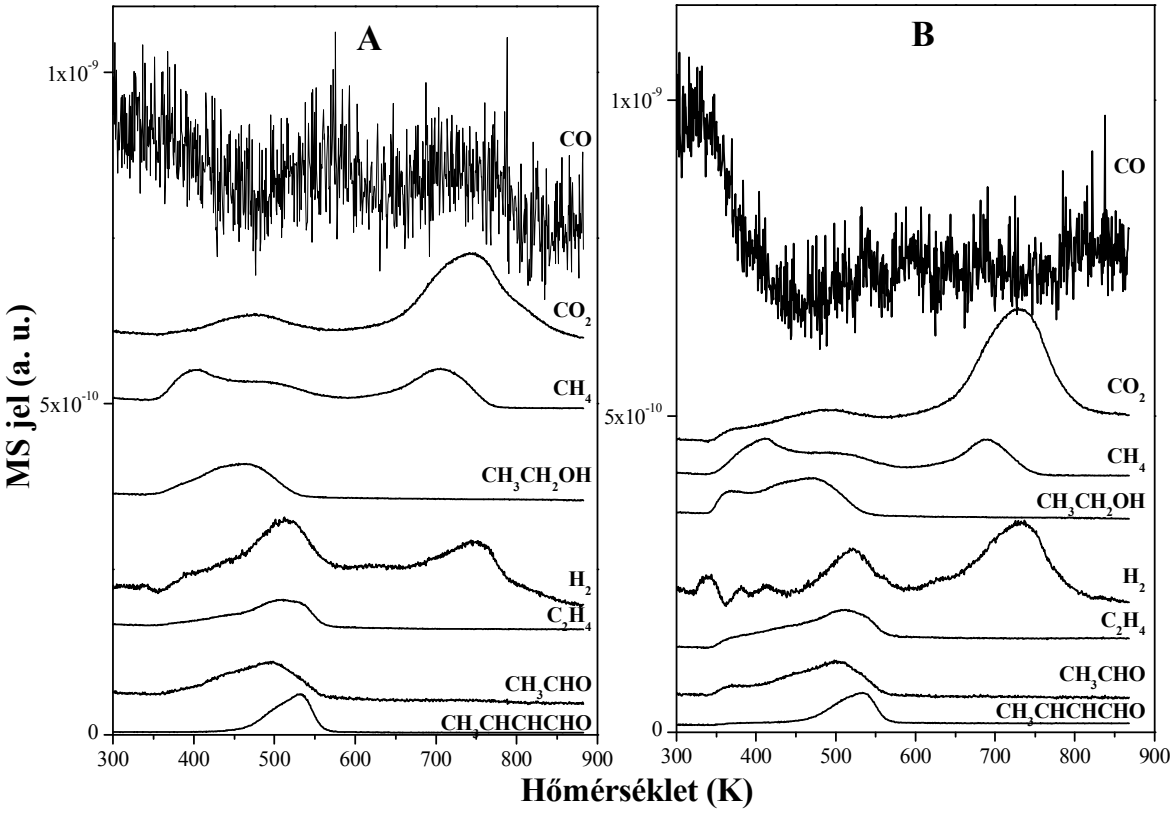


4. ábra

Az Al_2O_3-on adszorbeált etanol felfűtése tiszta (A) és vizes (B) héliumban

Az Al_2O_3 felületén adszorbeálódott etanol héliumban való felfűtése során (4.A ábra) etilén deszorbeálódott legnagyobb mennyiségben, azonban mindez igen szűk hőmérséklet-tartományban zajlott le (T_{max}= 565 K). Jóval kisebb mértékű szén-dioxid, acetaldehid- és metánképződést is tapasztaltunk, ugyanabban a hőmérséklet-tartományban, amelyben etanol is távozott a felületről (420-570 K). Az Al_2O_3-on adszorbeált etanol vizes héliumban való felfűtésekor az etilénképződésben nem észleltünk változást, azonban a CO_2 deszorpciója alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódott, valamint etanol és acetaldehid csak nyomokban volt kimutatható (4.B ábra).

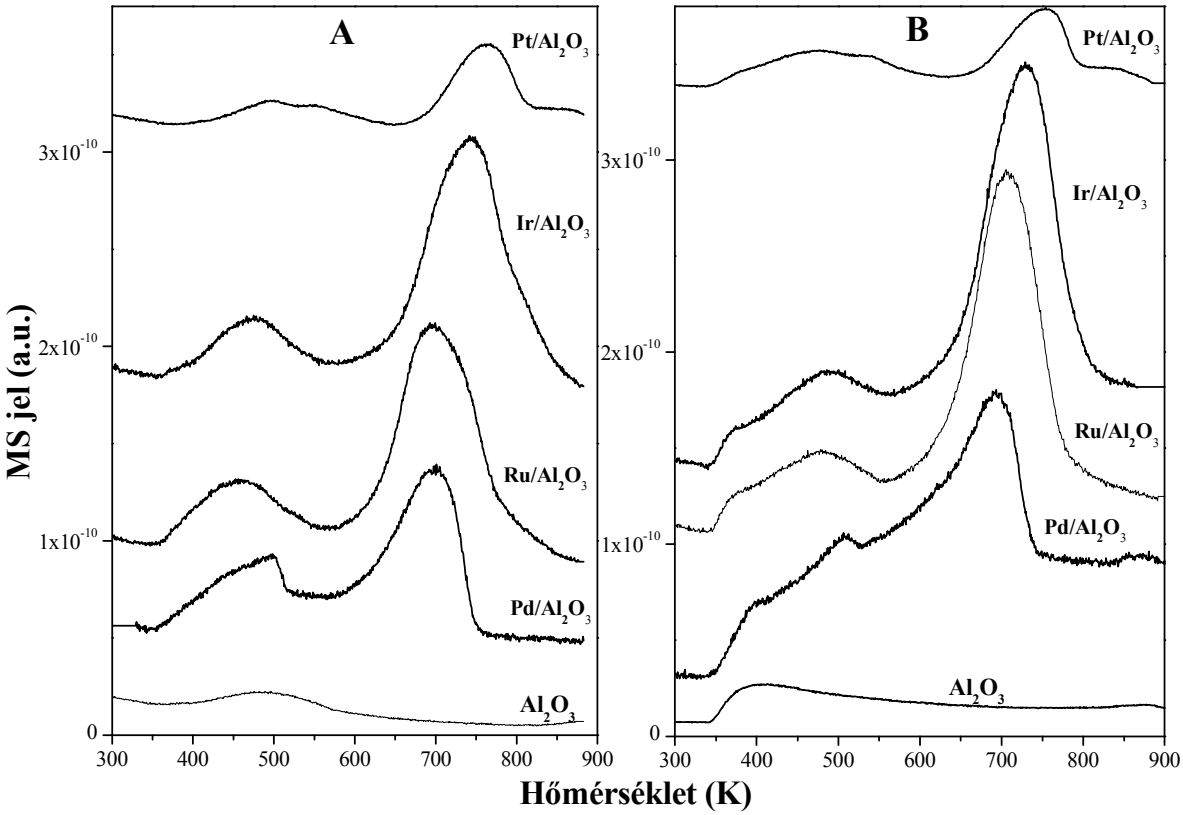
Az Al_2O_3 hordozós nemesfémeken adszorbeálódott etanol réteget vizsgálva főként CO_2, H_2, CH_4 és CH_3CHO keletkezett (5.A ábra). A nemesfém/Al_2O_3 katalizátorokon sokkal kevesebb etilén képződött, mint amennyit a tiszta hordozón megfigyelhettünk. Ru/Al_2O_3-on és Ir/Al_2O_3-on alacsonyabb hőmérsékleteken, azaz 600 K-ig kis mennyiségű dietil-étert, benzolt, krotonaldehidet és etil-acetátot mutattunk ki, melyeket 1% Pt/Al_2O_3 és 1% Pd/Al_2O_3 esetében nem detektáltunk. A tiszta hordozón kapott eredményekkel ellentétben minden hordozós nemesfémen 600 K felett egy második deszorpciós szakaszt is észleltünk, melynek során H_2, CO_2 és CH_4 képződött.



5. ábra
Az Ir/Al_2O_3-on adszorbeált etanol felfűtése tiszta (A) és vizes (B) héliumban

Amikor az adszorbeált etanol réteget vizet tartalmazó héliumban fűtöttük fel, a víz jelenléte az alacsonyabb hőmérséklet-tartományokban nem befolyásolta az előbbi TPD kísérletek eredményét. 600 K felett azonban a szén-dioxid, a metán és a hidrogén a nemesfém fajtájától függően más-más hőmérsékleten távozott a felületről. Ezt mutatja

be a 6. ábra a CO_2 képződését szemléltetve, melynek maximuma mind víz jelenlétében, mind víz nélkül Pd<Ru<Ir<Pt sorrendben tolódott magasabb hőmérsékletre.



6. ábra

A CO_2 deszorpciója Al_2O_3 hordozós nemesfémeken adszorbeált etanol tiszta (A) és vizes (B) héliumban történő felfűtése során

4.1.3. Az etanol katalitikus reakciói

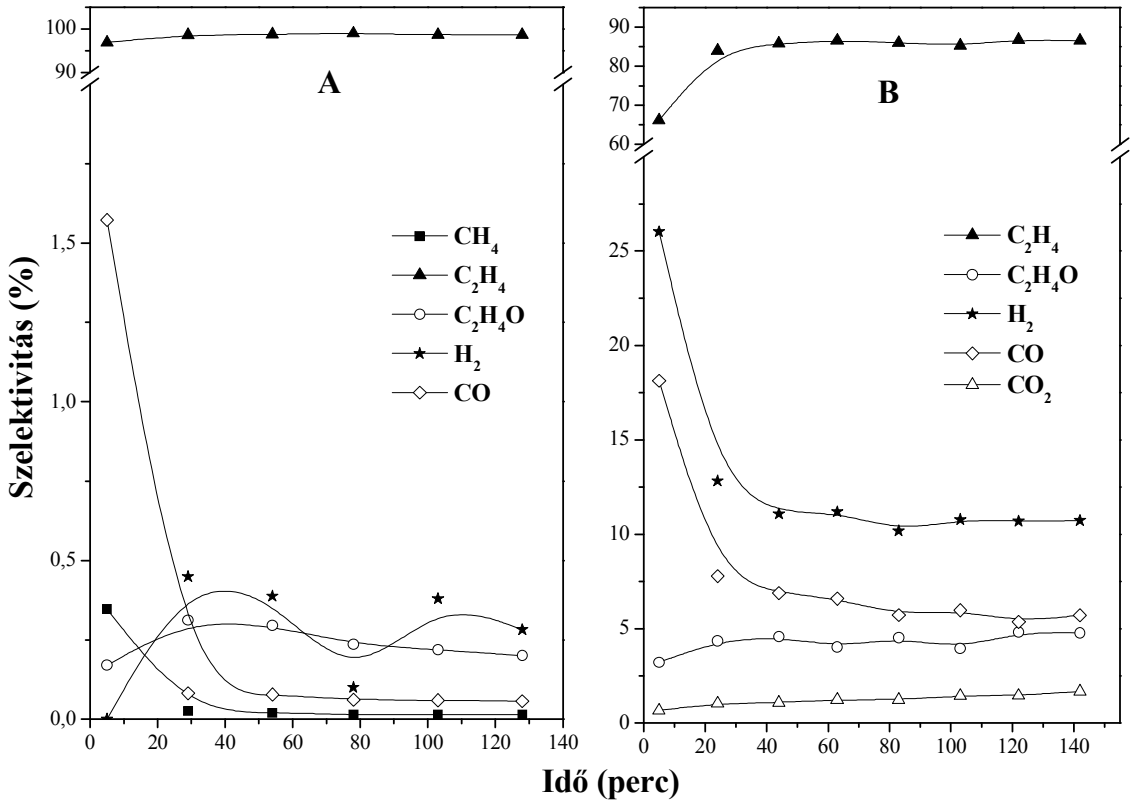
Etanolbontás

A 3. táblázat az etanol katalitikus bontása során 723 K-en az 5. és 103. percben észlelt etanol konverziót tartalmazza. Az etanol minden esetben szinte teljesen mértékben átalakult az Ir/Al_2O_3 katalizátor kivételével, amelyen a betáplált etanolnak csak kevesebb, mint 90%-a reagált el. A reakcióidő előrehaladtával a konverzió értékeiben nem tapasztaltunk jelentősebb változást.

3. táblázat

Az etanol konverziója az etanol katalitikus bontása során Al_2O_3 hordozós nemesfémeken 723 K-en

	Konverzió (%)	
	5. perc	103. perc
Al_2O_3	99,92	98,62
Ir/Al_2O_3	90,25	86,92
Pd/Al_2O_3	96,02	97,00
Pt/Al_2O_3	96,92	94,75
Ru/Al_2O_3	98,73	97,97



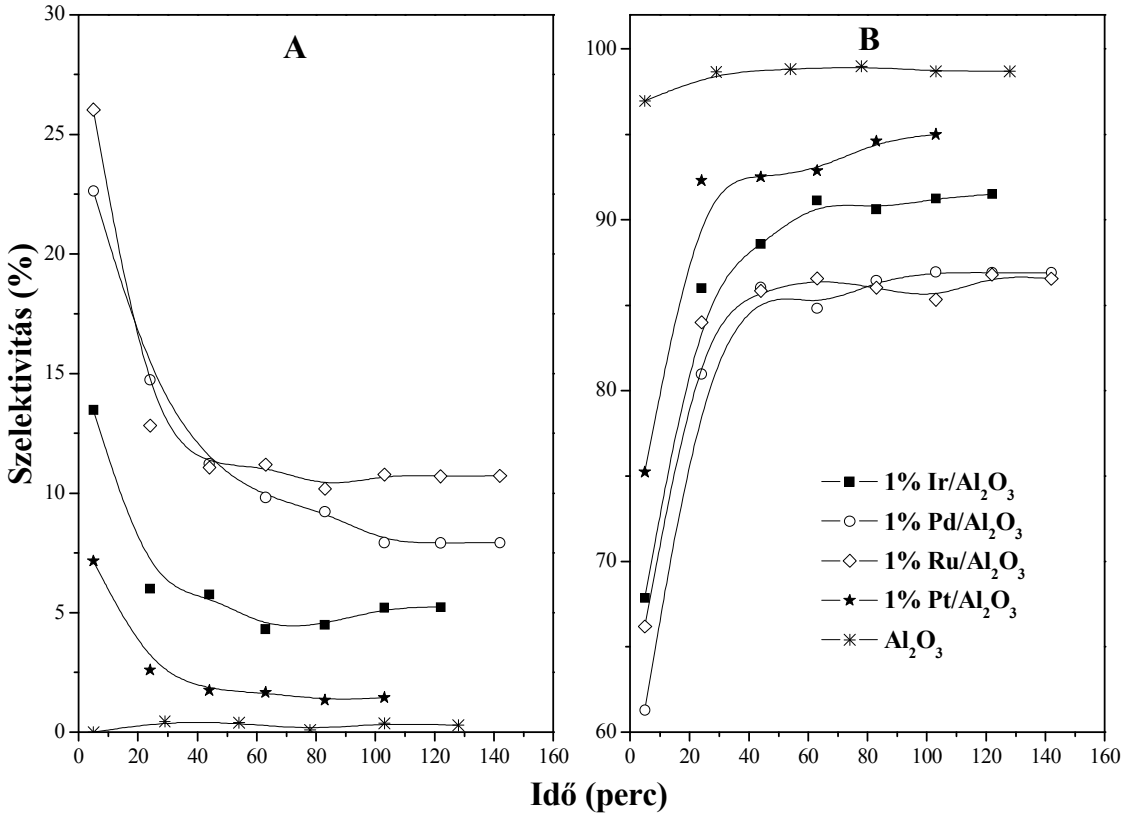
7. ábra

Az etanol bontása során 723 K-en nyert termékek szelektivitása Al_2O_3-on (A) és 1% Ru/Al_2O_3-on (B)

Az Al_2O_3 dehidratáló tulajdonságának köszönhetően a tiszta hordozón szinte csak etilén képződött, egyéb termékek, mint pl. CO, H_2, C_2H_4O csak nagyon kis mennyiségben voltak jelen a termékelegyben (7.A ábra). Az Al_2O_3-hordozós nemesfém

katalizátorokon, mint ahogyan azt a 7.B. ábrán bemutatott Ru/Al_2O_3 példája, valamint a 4. táblázatban szereplő termékszelektivitások is szemléltetik, ugyancsak a hordozó hatása dominált, így a fő reakcióút itt is az etanol dehidratálása volt. A nemesfémjelenlétének köszönhetően más mellékreakciók is lejátszódtak, amelyek eredményeként a tiszta hordozó esetében szinte csak nyomokban kimutatható termékek ez esetben nagyobb szelektivitással képződtek.

A 8. ábra bemutatja, hogy a nemesfém fajtájától függően hogyan alakult a hidrogén és az etilén szelektivitása az etanol katalitikus bontása során. A hidrogén esetében a hordozós nemesfémeket vizsgálva a Ru>Pd>Ir>Pt sorrendben csökken a szelektivitás, míg az etiléné ebben a sorrendben nő. Az egyéb termékek szelektivitásait a 4. táblázat mutatja be.



8. ábra

Az Al_2O_3 hordozós nemesfémeken 723 K-en végzett etanolbontás során képződött H_2 (A) és C_2H_4 (B) szelektivitása

4. táblázat
Az Al_2O_3 hordozós nemesfémeken az etanol bontása során képződött egyéb termékek szelektivitása (723 K, 103. perc)

	CH_4	C_2H_6	C_2H_4O	CO	CO_2	$(C_2H_5)_2O$	etil-acetát	kroton-aldehid	$(CH_3)_2CO$
Ir/Al_2O_3	0,11	0,50	4,69	2,05	0,59	0,80	0	0	0
Pd/Al_2O_3	0,14	0,78	5,66	4,41	0,68	0,27	0	0	0,22
Pt/Al_2O_3	0,03	0,25	2,44	0,72	0,45	3,03	0,20	1,42	0,45
Ru/Al_2O_3	0,34	0,73	3,94	5,98	1,44	0,31	1,50	0	0,44

Az etanol és a víz reakciója

Az Al_2O_3-hordozós nemesfémeken és a tiszta hordozón 723 K hőmérsékleten az etanol és a víz 1:3 mólarányú reakciója során a konverzió a nemesfém fajtájától függően 88-99% között változott és értéke időben közel állandó volt (5. táblázat).

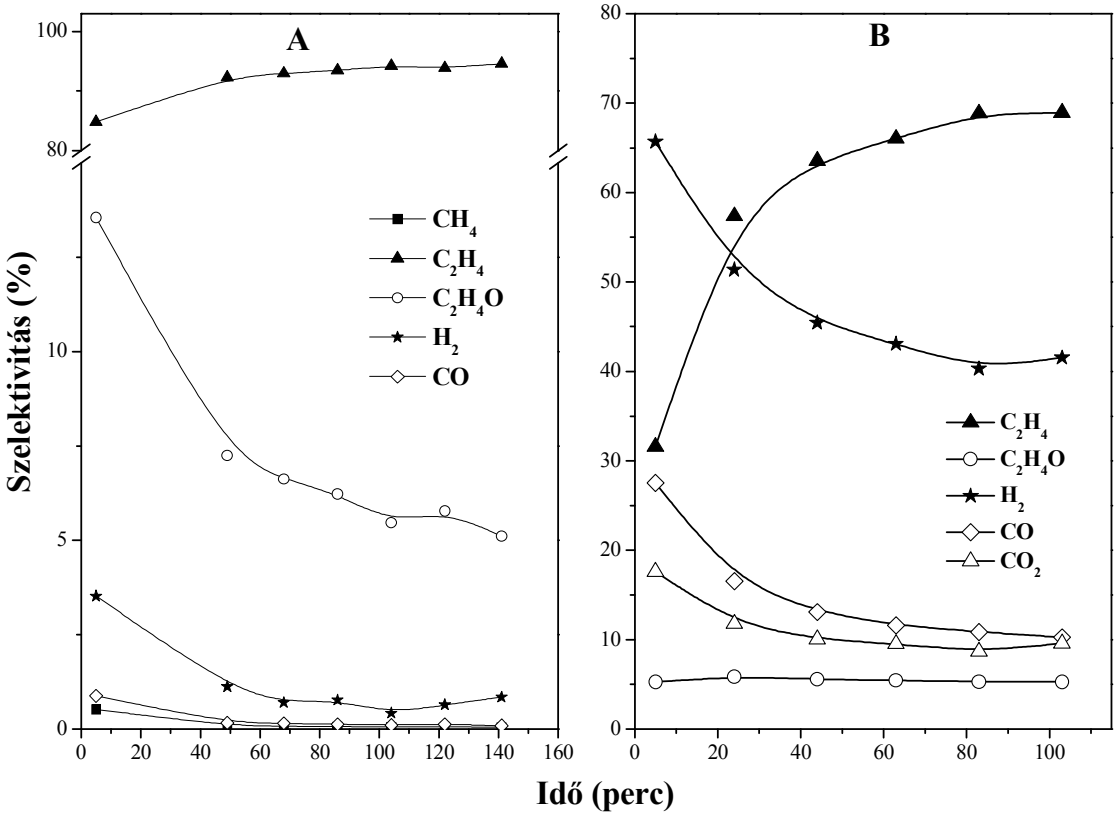
5. táblázat
Az etanol konverziója az etanol és víz 1:3 mólarányú reakciója során Al_2O_3 hordozós nemesfémeken 723 K-en

	Konverzió (%)	
	5. perc	103. perc
Al_2O_3	94,79	92,74
Ir/Al_2O_3	97,47	93,02
Pd/Al_2O_3	88,57	89,78
Pt/Al_2O_3	88,30	94,00
Ru/Al_2O_3	90,01	98,58

A tiszta hordozón az alkohol vízvesztés következtében etilénné alakult. A reakció első perceiben az etanol dehidrogéneződése is szerepet kapott, aminek eredménye a majdnem 15%-os szelektivitással képződő acetaldehid, ám e termék mennyisége mindinkább csökken a reakcióidővel (9.A ábra).

Az etanol és a víz nemesfémtartalmú katalizátorokon végbemenő reakciójának első perceiben a tiszta hordozóval ellentétben hidrogén képződött legnagyobb szelektivitással, valamint nagy mennyiségű szén-monoxid és szén-dioxid is kimutatható volt a termékelegyben. Mindezt jól szemlélteti az Ir/Al_2O_3 példája (9.B. ábra). A reakcióidő előrehaladtával azonban az etanol dehidratálódása egyre nagyobb teret hódított, etilént termelve. Egyéb mellékreakciók lejátszódásának következtében aceton,

metán, krotonaldehid, etán, etil-acetát, benzol és dietil-éter is képződött, amit a 6. táblázatban szereplő adatok szemléltetnek.



9. ábra

Az etanol és a víz 1:3 mólarányú reakciója során nyert termékek szelektivitása 723 K-en Al_2O_3-on (A) és Ir/Al_2O_3-on (B)

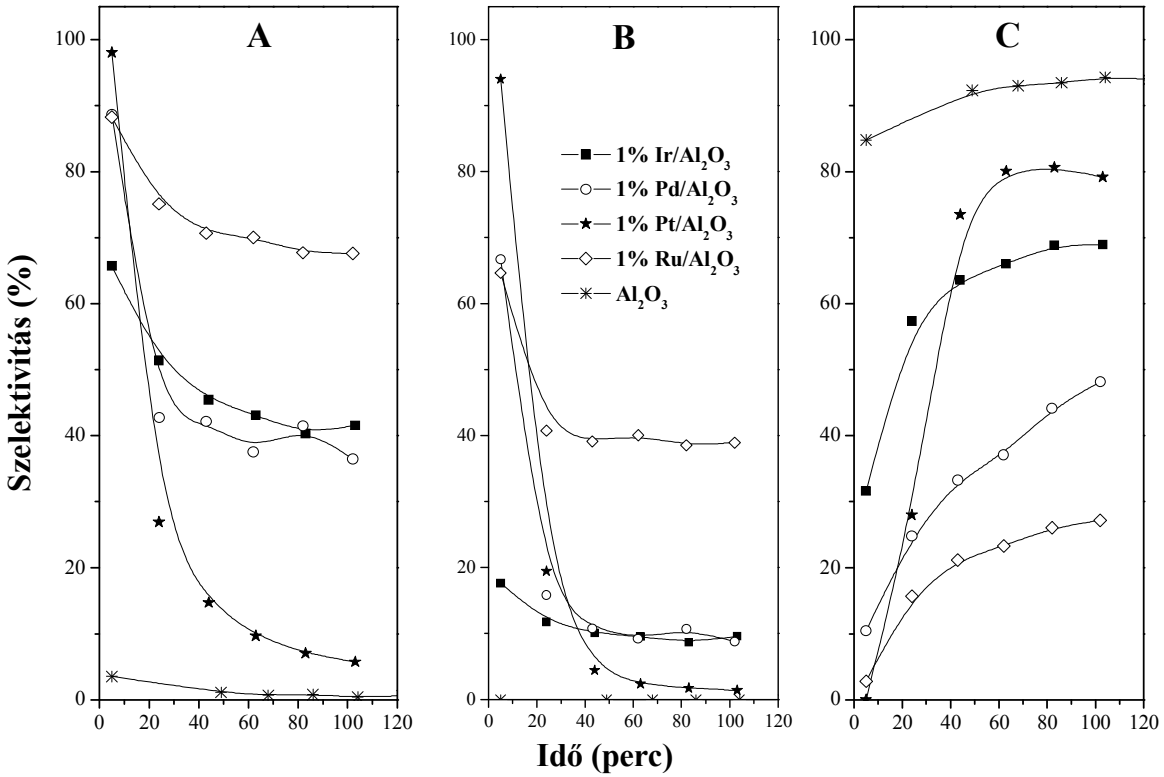
6. táblázat

Az Al_2O_3 hordozós nemesfémeken etanol és víz 1:3 mólarányú reakciója során képződött egyéb termékek szelektivitása (723 K, 103. perc)

	CH_4	C_2H_6	C_2H_4O	CO	$(C_2H_5)_2O$	etil-acetát	C_6H_6	kroton-aldehid	$(CH_3)_2CO$
Ir/Al_2O_3	2,44	0,41	5,28	10,28	0,34	0,62	0,61	1,08	0,42
Pd/Al_2O_3	3,74	12,66	1,71	24,32	0,64	0	0	0	0
Pt/Al_2O_3	0,56	0,30	7,01	1,86	7,68	1,21	0	0	0,77
Ru/Al_2O_3	7,68	0,73	3,20	20,19	0	0	1,54	0	0,55

A 10. ábrán összevetjük az Al_2O_3-hordozós nemesfémeken és a tiszta Al_2O_3-on képződött hidrogén, szén-dioxid és etilén szelektivitásának alakulását a katalitikus

folyamat során. A hidrogén és a szén-dioxid szelektivitása minden hordozós nemesfém katalizátoron csökkent a reakcióidővel, amelynek mértéke azonban a nemesfém anyagi minőségétől függően változott. 1% Pt/Al_2O_3-on a reakció kezdetén a hidrogén majdnem 100%-os szelektivitással keletkezett, ám nagymértékű csökkenés következtében a reakció végére kb. 10%-os értéken állandósult. Hasonlóan alakult a gőzreformálás másik termékének, a szén-dioxidnak a képződése is. A katalitikus folyamat 110. percére a hidrogén szelektivitása az Al_2O_3-hordozós nemesfém katalizátorokon a Pt<Pd~Ir<Ru sorrendben nőtt. Ha megvizsgáljuk az etilén képződését is a különböző mintákon, jól látszik, hogy a fémeknek a hidrogénképződés esetében felállított sorrendje az etilénképződés csökkenésének irányát mutatja. Ennek megfelelően ugyancsak az 1% Pt/Al_2O_3 katalizátor esetében tapasztalhattuk a legnagyobb mértékű változást az etilén szelektivitásában.

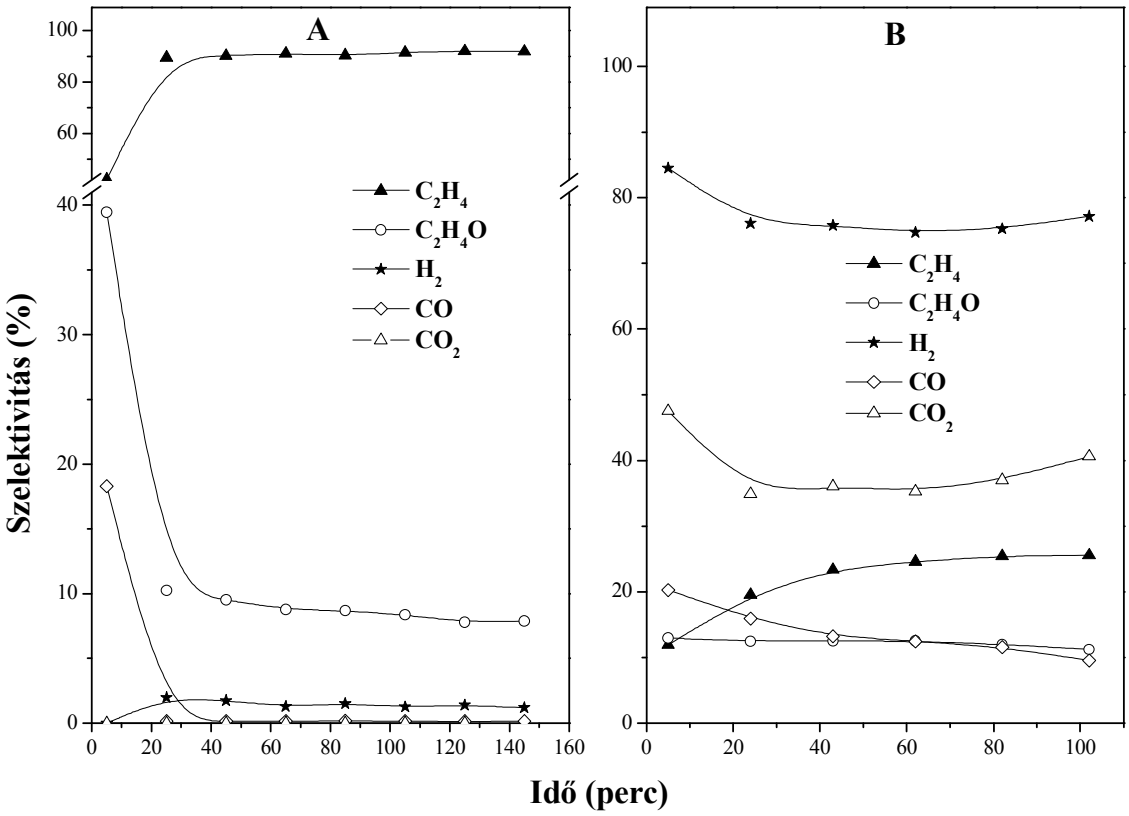


10. ábra
Az etanol és a víz 1:3 mólarányú reakciója során képződött H_2 (A), CO_2 (B) és C_2H_4 (C) szelektivitása Al_2O_3 hordozós nemesfémeken, 723 K-en

A továbbiakban megvizsgáltuk a reakcióelegy összetételének hatását a konverzióra és a képződő termékek szelektivitására. Az etanol és a víz 1:9 mólarányú reakciójában Pt/Al_2O_3-on volt a legkisebb az etanol konverziója (7. táblázat), míg a többi hordozós nemesfémnél az etanol több, mint 90%-a elreagált.

7. táblázat
Az etanol konverziója etanol és víz 1:9 mólarányú reakciója során Al_2O_3 hordozós nemesfémeken 723 K-en

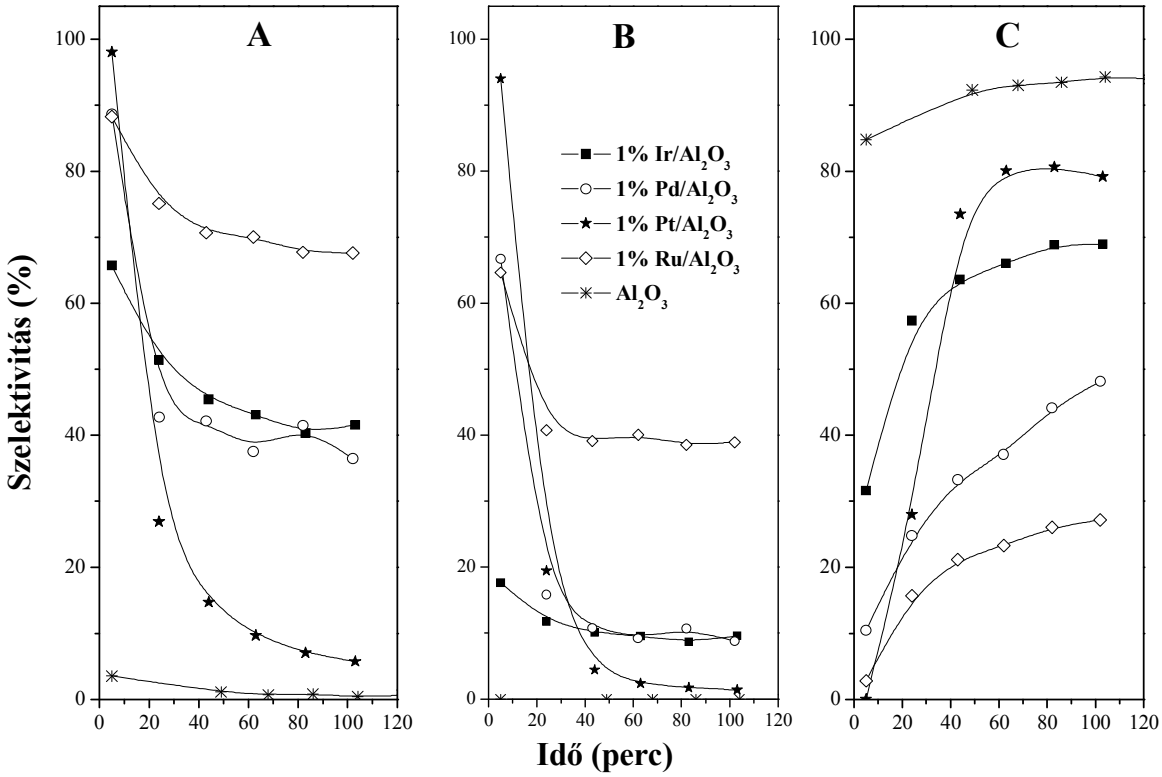
	Konverzió (%)	
	5. perc	103. perc
Al_2O_3	100	86,56
1% Ir/Al_2O_3	91,50	98,58
1% Pd/Al_2O_3	94,48	97,39
1% Pt/Al_2O_3	88,06	74,71
1% Ru/Al_2O_3	95,55	91,88



11. ábra

Az etanol és a víz 1:9 mólarányú reakciója során képződött termékek szelektivitása 723 K-en Al_2O_3-on (A) és Ru/Al_2O_3-on (B)

Ebben az esetben is hasonló termékek képződtek (11. ábra, 8. táblázat), mint az 1:3 mólarányú elegy reakciójában. Tiszta hordozón ekkor is az etanol dehidratálódása volt a fő reakcióút, bár a reakció 5. percében még a dehidrogéneződés is teret nyert. Az Al_2O_3-hordozós nemesfémeken a katalitikus folyamat fő termékei a hidrogén, CO_2, CO és etilén voltak, de jóval kisebb mennyiségben detektáltunk más termékeket is, amik megegyeztek az 1:3 mólarányú elegy reakciójában képződöttekkel. Az 1:9 mólarányú elegy reakciójában az azonos nemesfémtartalmú katalizátorokon a hidrogén és CO_2 szelektivitásában mintegy 10%-kal magasabb értékeket kaptunk, mint az 1:3 mólarányú elegynél, míg az etiléné ugyanennyivel csökkent. A fő termékek szelektivitásának időbeli változását a 11. ábrán az Al_2O_3 és a Ru/Al_2O_3 példáján mutatjuk be.



12. ábra
Az etanol és a víz 1:9 mólarányú reakciója során képződött H_2 (A), CO_2 (B) és C_2H_4 (C) szelektivitása Al_2O_3 hordozós nemesfémeken, 723 K-en

Az egyes katalizátorokon kapott hidrogén, CO_2 és etilén szelektivitásokat a 12. ábrán hasonlítjuk össze. Akárcsak az 1:3 mólarány esetén, az 1% Ru/Al_2O_3 kivételével

mindegyik katalizátornál jelentős csökkenés figyelhető meg a H_2 és a CO_2 szelektivitásában, miközben ugyanolyan mértékben nő az etilén szelektivitása. Ez a csökkenés ismét az 1% Pt/Al_2O_3 esetében volt a legnagyobb. A hidrogén szelektivitása alapján az egyes fémeket tartalmazó katalizátorok sorrendje hasonló az 1:3 mólarányú elegy reakciójában tapasztalthoz:

Pt<Ir<Pd<Ru

8. táblázat
Az Al_2O_3 hordozós nemesfémeken etanol és víz 1:9 mólarányú reakciója során képződött egyéb termékek szelektivitása (723 K, 103. perc)

	CH_4	C_2H_6	C_2H_4O	CO	$(C_2H_5)_2O$	etil-acetát	C_6H_6	kroton-aldehid	$(CH_3)_2CO$
Ir/Al_2O_3	4,14	0,53	8,49	16,85	0	0,47	0,98	0	1,66
Pd/Al_2O_3	6,45	7,27	1,75	32,24	0,20	0,91	0,95	0	0
Pt/Al_2O_3	1,01	0,41	24,25	2,71	0	3,32	0	1,66	0
Ru/Al_2O_3	2,69	0,13	11,23	9,52	1,07	2,78	2,33	3,88	0,25

4.1.4. A felületi széntartalmú anyag meghatározása

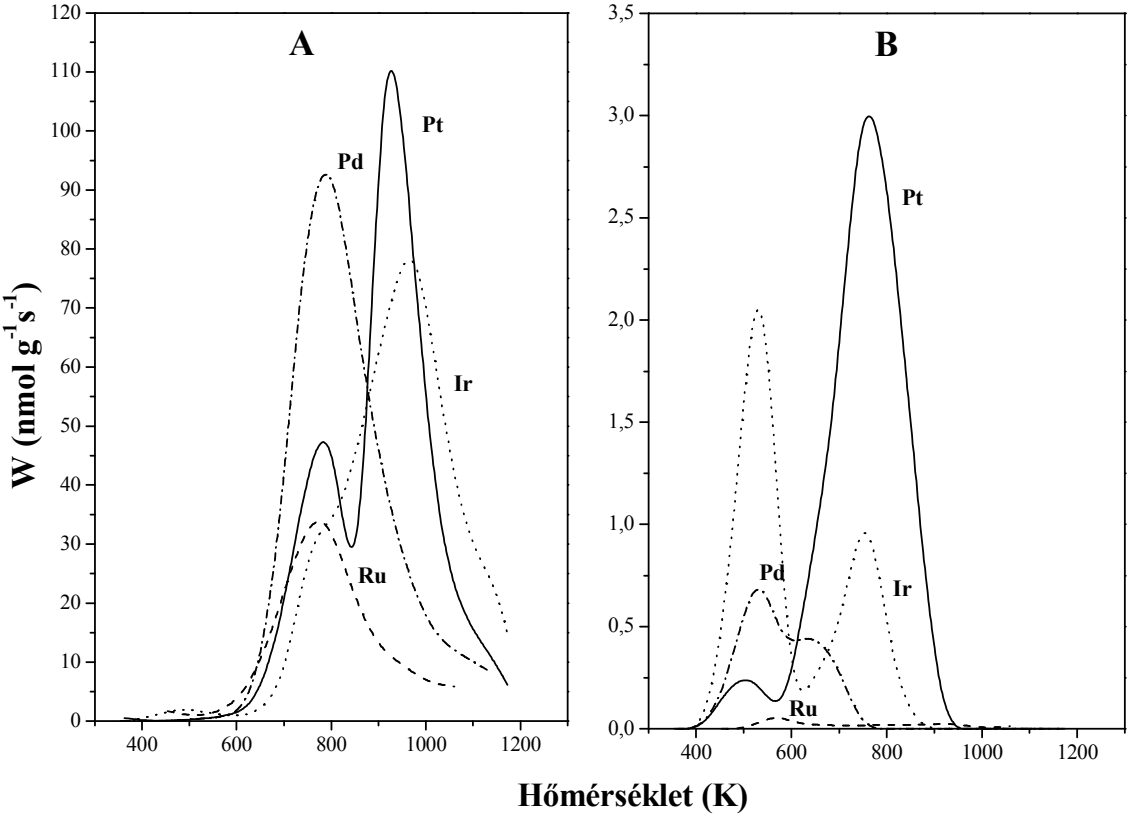
A szelektivitások változásának egyik oka a reakció alatt a minta felületére rakódott széntartalmú anyag lehet. Ennek mennyiségi meghatározását és reaktivitását hőmérséklet programozott redukcióval vizsgáltuk.

A 13. ábra az 1:3 mólarányú etanol-víz elegy reakciója után végzett szénmeghatározás eredményét szemlélteti. A katalizátorok hidrogénáramban való felfű-

9. táblázat
A felületi széntartalmú anyag mennyisége az etanol és a víz 1:3 mólarányú reakciója után

	CH_4 (μmol/g)	C_2H_6 (μmol/g)	Össz szén (μmol/g)
1% Pt/Al_2O_3	256,74	6,70	263,44
1% Pd/Al_2O_3	245,29	1,14	246,43
1% Ru/Al_2O_3	82,14	0,07	82,21
1% Ir/Al_2O_3	241,97	3,78	245,76

tése során nagy mennyiségű metán (600-1200 K) és alacsonyabb hőmérséklet-tartományban (400-1000 K) jóval kevesebb etán képződött. Az egyes katalizátorok felületére rakódott széntartalmú anyag mennyiségét a 9. táblázat foglalja össze. Az így képződött etán és metán mennyiségéből kiderül, hogy 1% Pt/Al_2O_3 felületén képződött a legtöbb, 1% Ru/Al_2O_3-on pedig a legkevesebb széntartalmú anyag a katalitikus reakció során. Figyelembe véve a katalizátorok felületi fémtartalmát, megállapíthatjuk, hogy a 2 órás reakció alatt a lerakódott széntartalmú anyag 5-20-szor több, mint a felületi fém atomok száma.



13. ábra

A felületi széntartalmú anyag meghatározása során keletkezett CH_4 (A) és C_2H_6 (B) képződési sebessége Al_2O_3 hordozós nemesfémeken

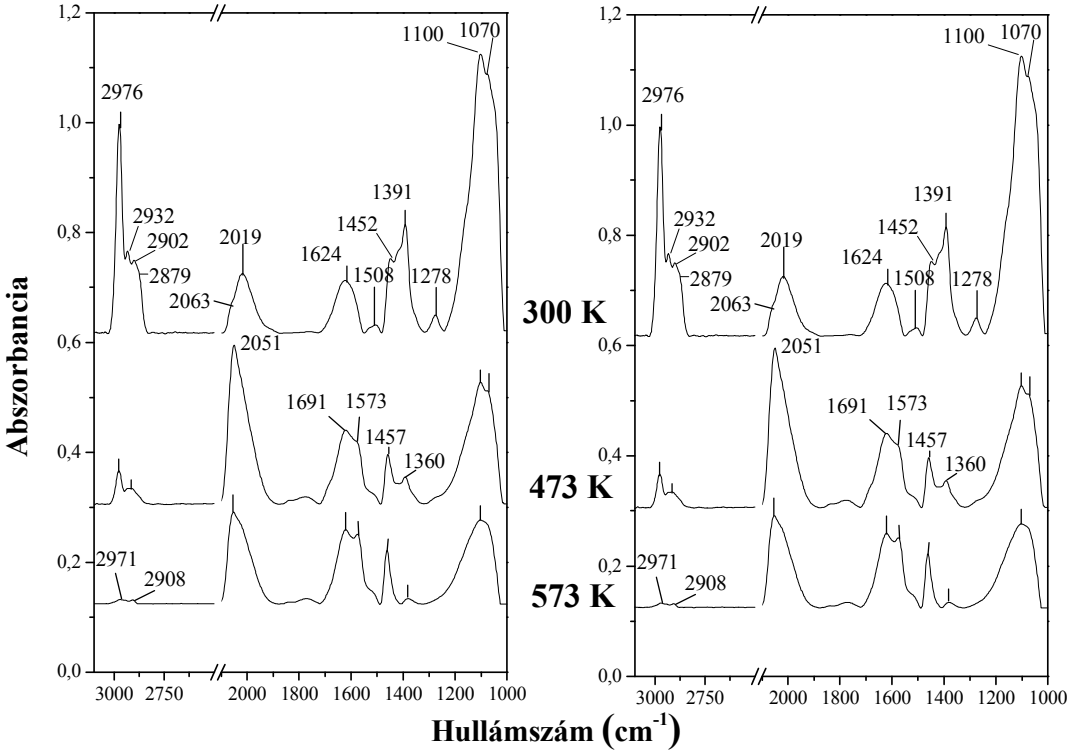
4.2. A Pt/Al_2O_3 katalizátor részletes vizsgálata

Az Al_2O_3-hordozós nemesfémeken végzett vizsgálatok során kiderült, hogy az etanol gőzreformálása nemesfém fajtájától függően különféle utakon játszódhat le. A

Pt/Al_2O_3-on a hidrogén és a CO_2 szelektivitásában tapasztalt jelentős csökkenés, illetve ezzel párhuzamosan az etilénképződésben bekövetkező növekedés miatt részletesebben is megvizsgáltuk a reakciót ezen a katalizátoron.

4.2.1. Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok

Az etanol Pt/Al_2O_3-ra történő szobahőmérsékletű adszorpciója után felvett spektrumokon, akárcsak a tiszta hordozó esetében, molekulárisan adszorbeált etanolhoz és etoxi csoportokhoz rendelhető sávokat találtunk. Emellett a 3405 cm^{-1}-es középpontú széles sáv az oxid OH csoportjaihoz hidrogén híd kötéssel adszorbeálódó etanol jelenlétét mutatta. A 3600 cm^{-1} felett észlelt negatív abszorbanciák a hordozó szabad OH csoportjainak az előbb említett forma kialakulásából adódó fogyásának tulajdonítható. Az adszorbeált CO-hoz köthető sávokat 1% Pt/Al_2O_3-on 2017 cm^{-1}-nél észleltük (14. ábra).

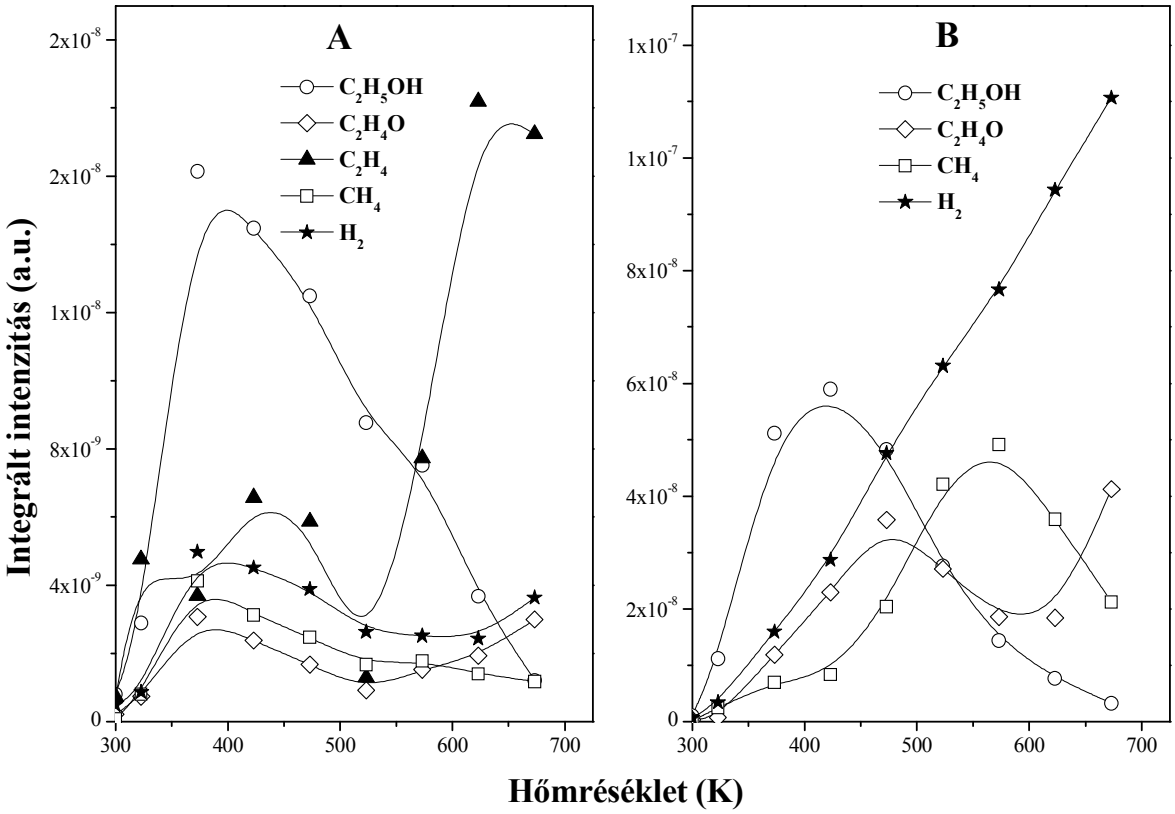


14. ábra

A Pt/Al_2O_3-on adszorbeált etanol spektrumai különböző hőmérsékleten vákuumban (A) és víz jelenlétében (B)

A vákuumban különböző hőmérsékletre történő felfűtés után a 300 K-en a C-H rezgés tartományában (3100-2600 cm^{-1}) megjelenő sávok intenzitása a hőmérséklet emelésével mind a hordozós platina, mind a tiszta oxid esetében 673 K-ig csökkent. Pt/Al_2O_3-on 573 K-től új sávokat figyeltünk meg 1577-1572 és 1467-1472 cm^{-1}-nél, amelyek még 673 K-en is stabilisak voltak. A molekulárisan adszorbeált etanol δ(OH) sávját 1276 cm^{-1}-nél 523 K-ig észleltük Pt/Al_2O_3-on és tiszta hordozón is, illetve a hidrogénhídkötéssel kötődő etanol sávjait 623 K-ig figyeltük meg Pt/Al_2O_3-on.

A CO-hoz tartozó sávok helye és intenzitása Pt/Al_2O_3-on a hőmérséklet függvényében változott.



15. ábra

A gáztérbe kerülő termékek az Al_2O_3-on (A) és a Pt/Al_2O_3-on (B) adszorbeált etanol réteg felfűtése során

Víz jelenlétében 300 K-en új sávokat detektáltunk 1624 cm^{-1}-nél, majd 373 K felett 1576 és 1463 cm^{-1}-nél 1% Pt/Al_2O_3 felületén. Emellett megfigyelhető, hogy az 1100 és az 1070 cm^{-1}-es sávok nagyobb intenzitással rendelkeztek, mint vízmentes

körülmények között, ami azt jelenti, hogy a hozzájuk rendelhető felületi formák víz hatására stabilisabbá váltak.

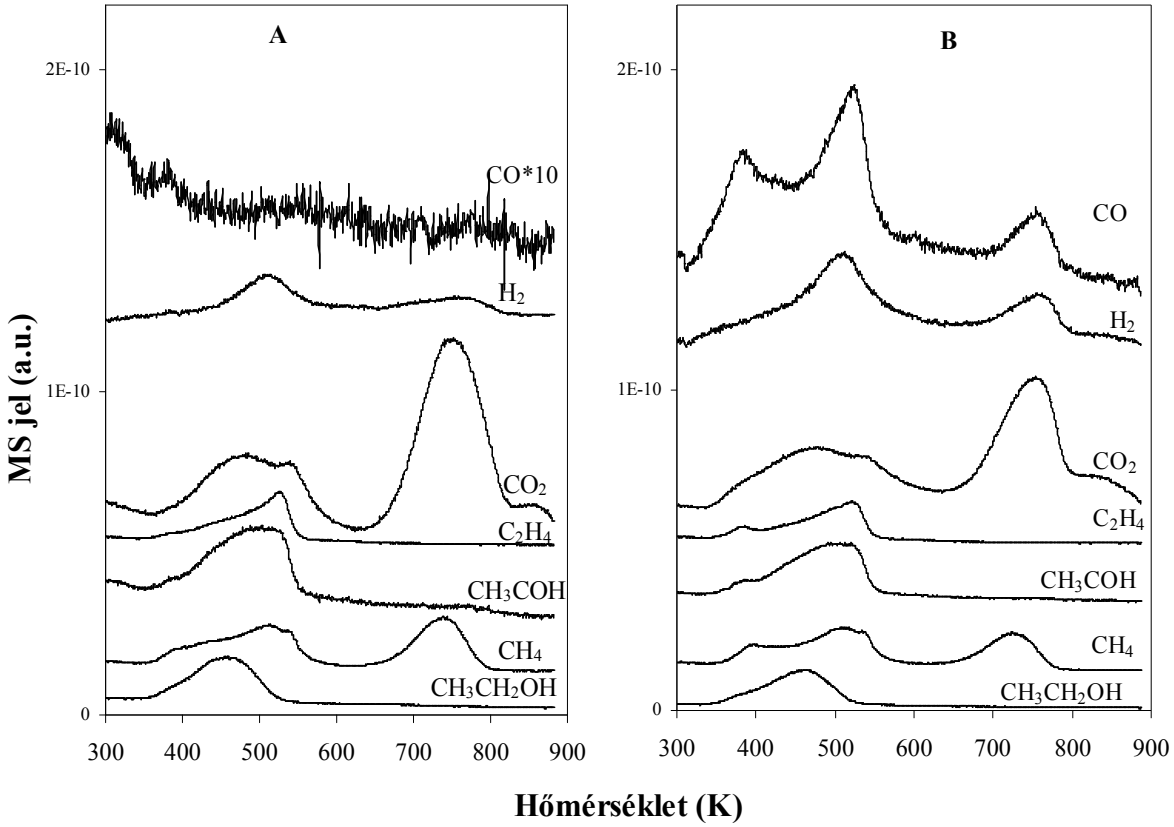
Az IR cella gázfázisában az adszorbeált etanol vákuumban való felfűtésekor bekövetkező változásokat a 15. ábrán mutatjuk be. Az etanol mind Al_2O_3-on, mind pedig Pt/Al_2O_3-on 423 K-nél deszorbeálódott legnagyobb mennyiségben. A hidrogénképződésnek tiszta oxidon 373 K-en volt maximuma, ezzel szemben Pt/Al_2O_3 esetében a hidrogén mennyisége a gázfázisban a hőmérséklet emelkedésével növekedett. Az acetaldehid koncentrációja mindkét esetben 373 K-en volt a legnagyobb. Tiszta hordozón a metán deszorpciós görbéjén 400 K-en látunk maximumot, míg a hordozós platina katalizátor esetében 573 K-nél észleltük ugyanezt. Az etilénképződés Al_2O_3-on 423 K-nél egy kisebb maximumot mutatott, majd 523 K felett képződése egyre növekedett. Pt/Al_2O_3 esetében a gázfázisban nem mutattunk ki etilént.

4.2.2. Hőmérséklet programozott deszorpció

Mint ahogyan azt már korábban is bemutattuk, az Al_2O_3-on adszorbeálódott etanol hőmérséklet programozott deszorpciójakor (4. ábra) nagy mennyiségű etilén és acetaldehid távozott a felületről. A termékek deszorpciója 600 K alatt játszódott le. Az 1% Pt/Al_2O_3-on adszorbeálódott etanol felfűtésekor főként CO_2, acetaldehid, etanol és metán távozott a felületről, emellett jóval kisebb mennyiségben hidrogént és etilént is kimutattunk a gáztérben (16.A. ábra). A CO_2 és a CH_4 a tiszta hordozón kapott eredményekkel ellentétben nemcsak 370-620 K tartományban képződött, hanem magasabb hőmérséklet-tartományban is kimutattuk jelenlétüket a gázfázisban. A többi termék deszorpciója az Al_2O_3-hoz képest valamivel alacsonyabb hőmérsékleten következett be, emellett a hordozós Pt katalizátoron sokkal kisebb mértékű etilénképződést tapasztaltunk, mint a tiszta hordozón..

1% Pt/Al_2O_3-on adszorbeált etanol víz jelenlétében történő felfűtésekor az etilén, az acetaldehid és az etanol deszorpciójában nem tapasztaltunk különbséget a tiszta hordozóhoz képest (16.B ábra). A szén-dioxid és a metán két lépcsőben történő képződése mellett jóval kisebb mennyiségű hidrogén is távozott a felületről. Míg a tiszta héliumban való felfűtéskor szén-monoxidot csak nyomokban mutattunk ki, addig víz

jelenlétében két alacsonyabb és egy magasabb hőmérsékleten bekövetkező deszorpció során is detektáltuk.



16. ábra

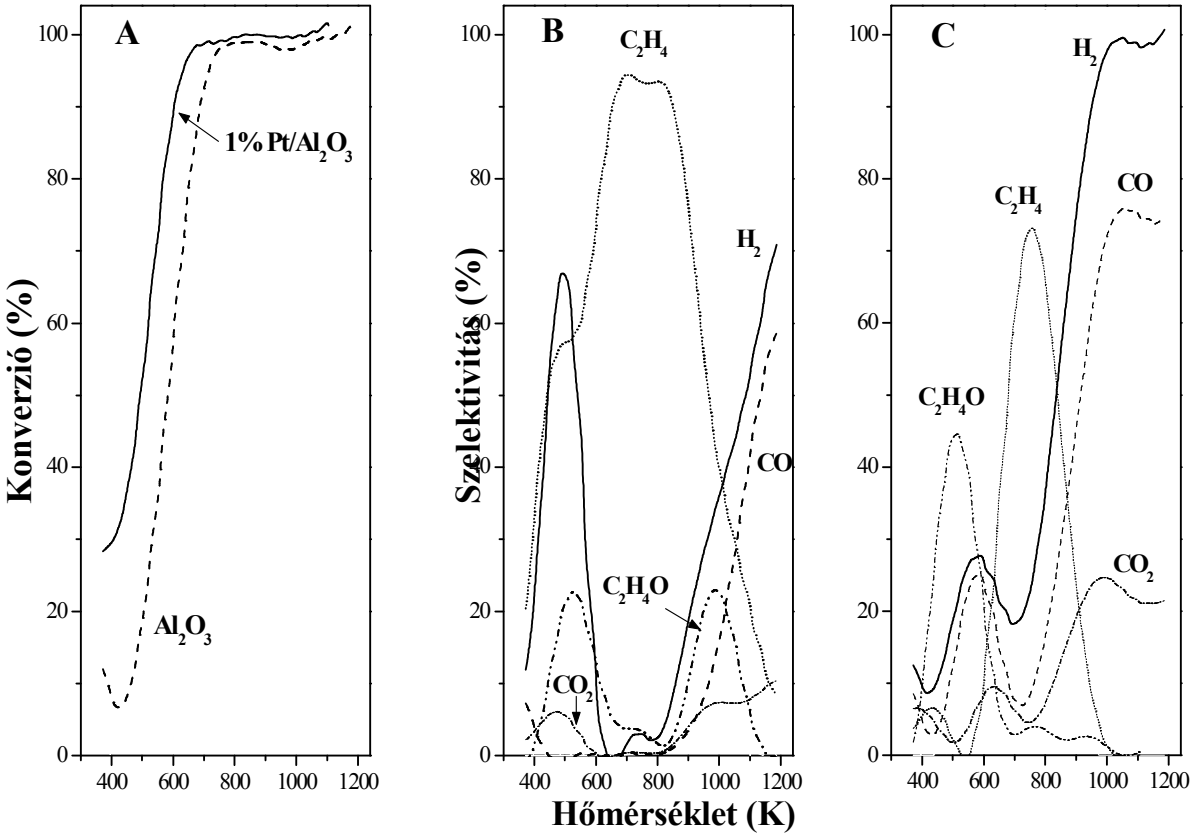
A Pt/Al_2O_3-on adszorbeált etanol felfűtése tiszta (A) és vizes (B) héliumban

4.2.3. Az etanol katalitikus reakciói

Az etanol és a víz reakciója különböző hőmérsékleten

Megvizsgáltuk az etanol és a víz 1:3 mólarányú elegyének reakcióját tiszta Al_2O_3-on és 1% Pt/Al_2O_3-on úgy, hogy a vivőgázzal hígított reaktánsokat folyamatosan tápláltuk a reaktorba, miközben annak hőmérsékletét 2 K/perc fűtési sebességgel 373 K-től 1123 K-ig fűtöttük. Az etanol konverziójának és a képződött fő termékek szelektivitásának hőmérsékletfüggését a 17. ábra szemlélteti. A tiszta hordozón nyert konverziógörbe mintegy 100 K-nel tolódott el magasabb hőmérsékletek felé a Pt/Al_2O_3 katalizátorhoz képest, azaz a teljes mértékű etanol átalakulást csak 673 K-nél érte el, míg ez Pt/Al_2O_3-on már 573 K-en bekövetkezett. Mint ahogyan a 17.B ábrán is látszik, Al_2O_3-on szinte a teljes vizsgált hőmérséklet-tartományban képződik etilén. Más termék

csak 1000 K felett képződött az etilénénél nagyobb szelektivitással. 1% Pt/Al_2O_3-on a termékek eloszlása változatosabb volt, ugyanis 580 K-ig az etanol dehidrogéneződése következtében jelentős mennyiségű acetaldehid képződött, majd az etilén szelektivitása növekedett egészen 750 K-ig, ahol megközelítette a 73%-ot. 820 K-től a hidrogén, a szén-monoxid és a CO_2 képződése hirtelen növekedésnek indult, és 1000 K-től a fő reakciótermékekké váltak.



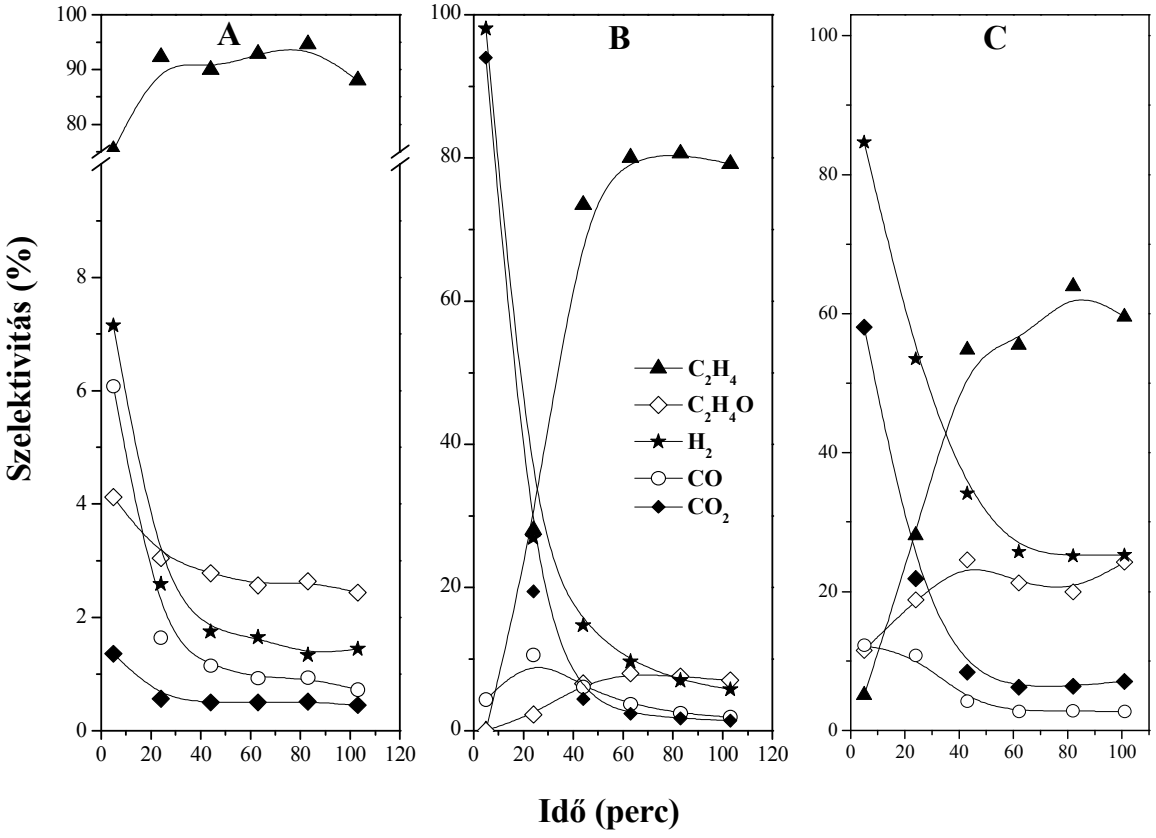
17. ábra

A változó hőmérsékleten 1:3 mólarányban reagáltatott etanol és víz reakciójában kapott konverzió (A), valamint a fő termékek szelektivitása Al_2O_3-on (B) és Pt/Al_2O_3-on (C)

A különböző összetételű reaktánselegy katalitikus reakciója

Az etanol bontása, valamint az etanol és a víz 1:3 és 1:9 mólarányú elegyének 723 K-en 1% Pt/Al_2O_3-on végzett reakciója során kapott konverziókat már korábban a 3., 5. és 7. táblázatban közöltük. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy az etanol izoterm körülmények között, 723 K-en végzett etanol katalitikus bontása és gőzreformálása

során a konverzió magas volt és állandó. Habár a termékek szelektivitásait ábrákon és táblázatokban korábban már ugyancsak bemutattuk, a könnyebb összehasonlíthatóság érdekében a főbb termékek szelektivitásait a 18. ábrán foglaltuk össze. Az etanol bontása során már kezdettől szinte csak etilén képződött. Az etanol vízzel való reakciójában ezzel szemben etilén a reakció kezdetén nem, vagy csak alig képződött, inkább az etanol gőzreformálása határozta meg a katalitikus folyamatot. A hidrogén és a CO_2 szelektivitása azonban idővel csökkent, mégpedig az 1:3 arányú elegynél nagyobb mértékben, mint magasabb víztartalom esetén. Fontosnak tartjuk megemlíteni azt is, hogy amennyiben a reakció után 973 K-re fűtött és 20 percig inert gázáramban e hőmérsékleten tartottuk a katalizátorunkat, majd 723 K-en megismételtük a reakciót, a termékek szelektivitása időben hasonlóan változott, mint a friss katalizátorral végzett reakcióban.



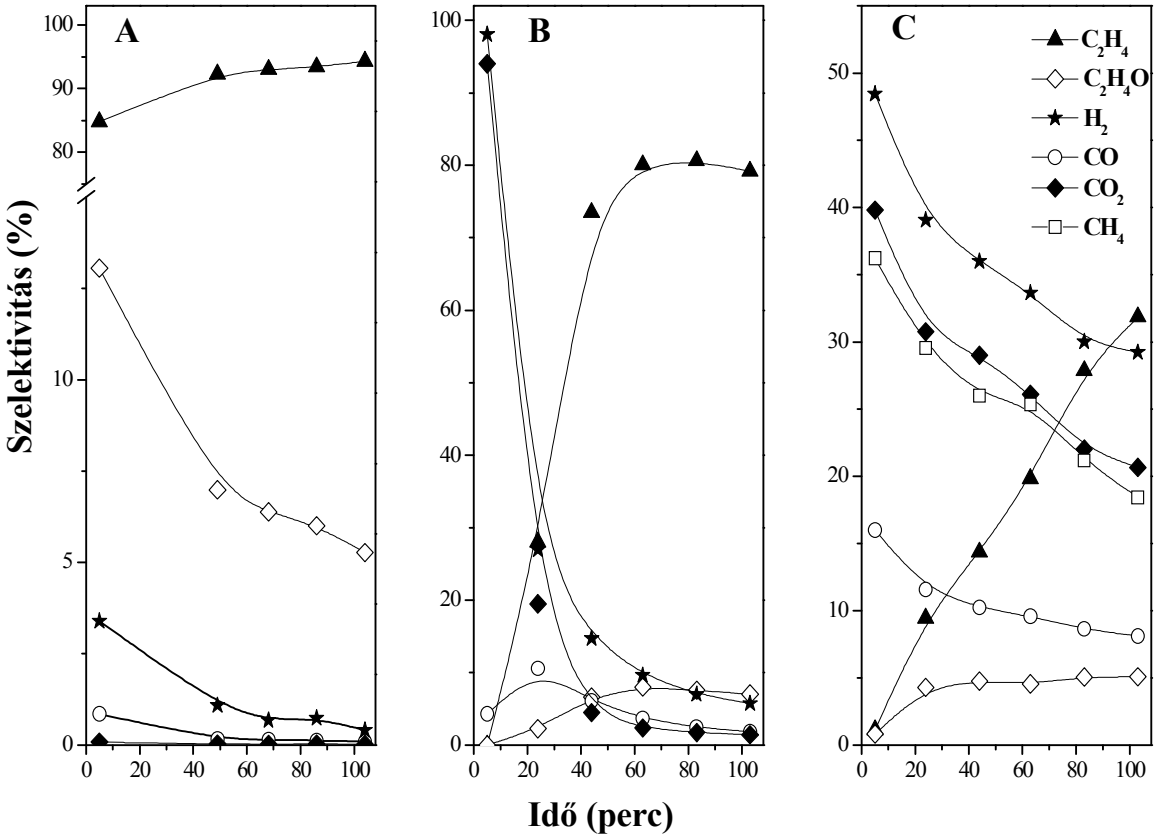
18. ábra
A Pt/Al_2O_3 katalizátoron 723 K-en végzett etanol bontás (A), etanol és víz 1:3 (B), valamint 1:9 (C) mólarányú reakciójának fő termékei

A katalizátor fémtartalmának változása

A különböző platinatartalmú katalizátorokon végzett reakciók konverzióit a 10. táblázat tartalmazza. Az etanol átalakulásának mértéke 5% Pt/Al_2O_3-on nagyobb volt, mint 90%, ami a reakció folyamán csak kis mértéken változott.

10. táblázat
Az etanol konverziója az etanol és a víz elegyének reakciója során különböző platinatartalmú katalizátorokon (1:3 mólarány, 723 K)

	Konverzió (%)	
	5. perc	103. perc
Al_2O_3	94,7	92,7
1% Pt/Al_2O_3	88,3	94,0
5% Pt/Al_2O_3	97,4	90,1



19. ábra
Az etanol és a víz 1:3 mólarányú elegyének reakciója során képződött fő termékek szelektivitása Al_2O_3-on (A), 1% Pt/Al_2O_3-on (B) és 5% Pt/Al_2O_3-on 723K-en

Az 1% Pt/Al_2O_3-on és a tiszta hordozón kapott termékszelektivitásokat a 11. táblázatban és a 19. ábrán mutatjuk be. A reakció kezdetén a hidrogén és a szén-dioxid

volt a fő termék, de jóval kisebb szelektivitással, mint az 1% Pt/Al_2O_3 katalizátoron. E termékek mellett jelentős mennyiségű szén-monoxid és metán is képződött (19. ábra). A hidrogén és szén-dioxid szelektivitása az idővel csökkent, de sokkal kisebb mértékben változott, mint 1% Pt/Al_2O_3-on. Az etilén képződése a hidrogénével és szén-dioxidéval ellentétesen alakult, szelektivitása folyamatos növekedés után a reakció 110. percében 32%-ot ért el, míg az 1% platinát tartalmazó katalizátoron ez 80% körül, a tiszta hordozón pedig 95% felett állandósult. Az egyéb termékek szelektivitását a 11. táblázat sorolja fel.

11. táblázat
A különböző platinatartalmú katalizátorokon az etanol és a víz 1:3 mólarányú elegyének reakciója során képződött egyéb termékek szelektivitása (723 K, 103. perc)

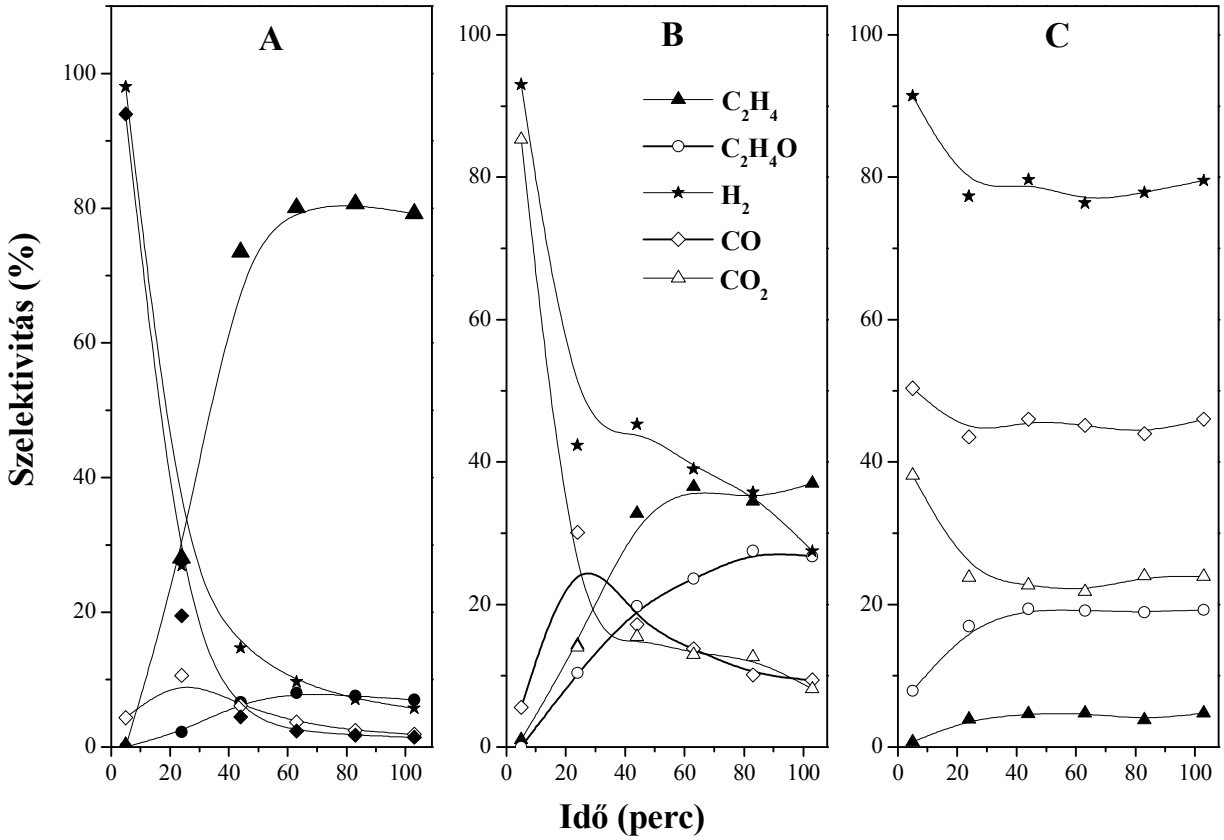
	C_2H_6	$(C_2H_5)_2O$	etil-acetát	C_6H_6	kroton-aldehid	$(CH_3)_2CO$
1% Pt/Al_2O_3	0,30	7,68	1,21	0	0	0,77
5% Pt/Al_2O_3	8,33	1,22	2,09	1,99	2,30	0

A hőmérséklet változásának hatása

A reaktánselegy összetételének és a katalizátor fémtartalmának változtatása mellett megvizsgáltuk azt is, hogyan játszódik le a reakció különböző hőmérsékleteken, izoterm körülmények között. Az etanol konverziója 723 és 823 K-en közel állandó volt, ám 923 K-en a vizsgált reakcióidő alatt több, mint 10%-ot csökkent.

12. táblázat
Az etanol konverziója az etanol és víz 1:3 mólarányú elegyének reakciója során különböző hőmérsékleten Pt/Al_2O_3 katalizátoron

	Konverzió (%)	
	5. perc	103. perc
723 K	88,3	94,0
823 K	74,3	78,3
923 K	98,1	84,4



20. ábra
Az etanol és a víz 1:3 mólarányú elegyének reakciója során képződött fő termékeki Pt/Al_2O_3-on 753 K (A), 823 K (B) és 923 K (C) hőmérsékleten

13. táblázat
Pt/Al_2O_3 katalizátoron különböző hőmérsékleten képződött egyéb termékek szelektivitása (1:3 mólarány, 103. perc)

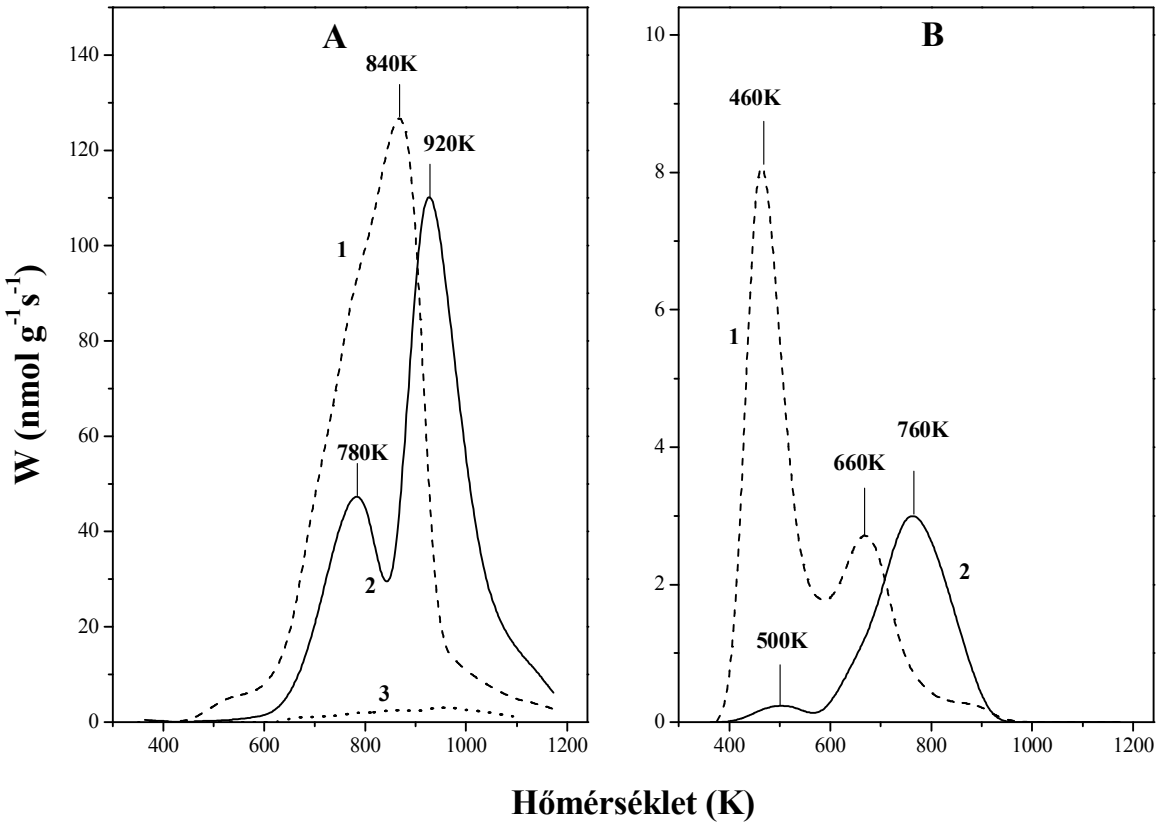
	CH_4	C_2H_6	$(C_2H_5)_2O$	etil-acetát	C_6H_6	kroton-aldehid	$(CH_3)_2CO$
723 K	0,56	0,30	7,68	1,21	0	0	0,77
823 K	1,51	0,65	0,37	5,50	0	3,85	1,03
923 K	2,67	0,19	0	0,39	0,30	0	0

Magasabb hőmérsékleten közel ugyanazok a termékek keletkeztek, mint 723 K-en, csak a termékösszetétel változott. Az 1% Pt/Al_2O_3-on 823 K-en a hidrogén és a szén-dioxid képződésének csökkenése és az etilénének növekedése a reakció kezdetén hasonló volt, mint 723 K-en, de az állandó aktivitású szakaszban az etilén szelektivitása csak 40%-on, a hidrogéné pedig 28% körüli értéken állandósult. E termékek mellett jelentős mennyiségű acetaldehid is képződött (20. ábra). A reakció hőmérsékletének

923 K-re történő emelésekor a hidrogén szelektivitása 80%-ra emelkedett, etilén pedig csak nyomokban képződött. Ezen a hőmérsékleten nem tapasztaltunknagymértékű változást az egyes termékek képződésében, azaz szelektivitásuk közel állandó volt a vizsgált időtartam alatt. A reakciók során képződött egyéb termékek szelektivitását a 13. táblázat mutatja be.

4.2.4. A felületi szén meghatározása

Az etanol bontása valamint az etanol és a víz különböző összetételű elegyének 723 K-en végzett reakciója után (110 perc) hőmérséklet programozott redukcióval meghatároztuk a felületi szénlerakódás mennyiségét. Az 1% Pt/Al_2O_3 felületén metánná (21.A ábra) és etánná (21.B ábra) redukálható széntartalmú anyag kötődött meg. A legnagyobb mértékű lerakódást az etanol bontása után figyeltük meg, ám a víz jelenléte visszaszorította ezt a folyamatot, olyannyira, hogy 1:9 mólarányú elegy reakciója után már alig találtunk szénlerakódást.

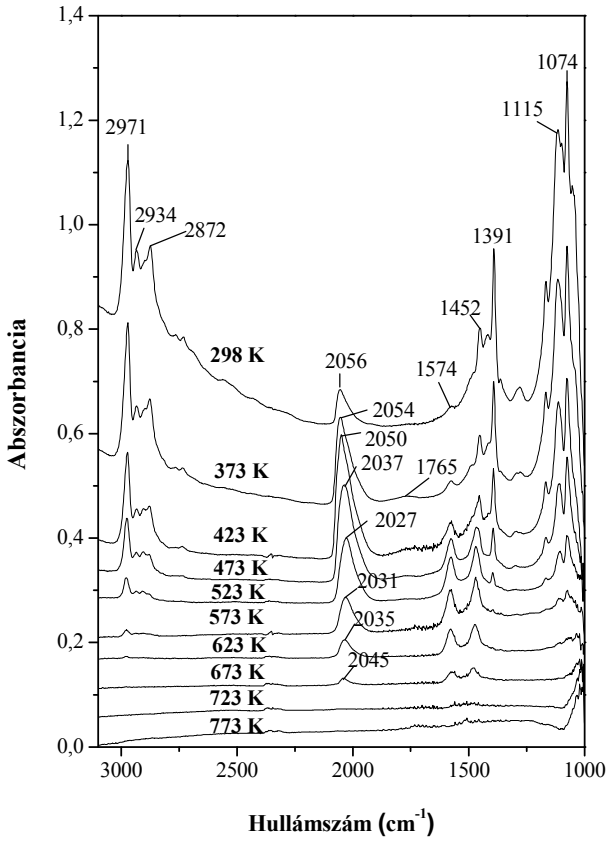


21. ábra
A felületi széntartalmú anyag meghatározása során képződött metán (A) és etán (B) a Pt/Al_2O_3-on 723 K-en végzett etanol bontás (1), etanol és víz 1:3 (2) és 1:9 (3) mólarányú elegyének reakciója után

4.3. A káliummal módosított 1% Pt/Al_2O_3 katalizátorok vizsgálata

4.3.1. Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok

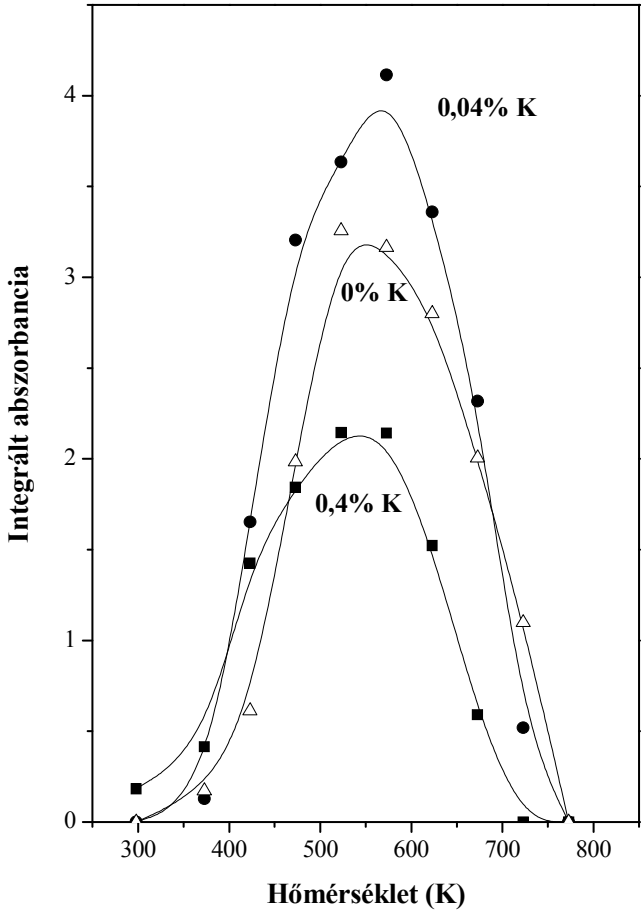
A kálium jelenléte az acetátokhoz rendelhető sávok kivételével nem befolyásolta jelentősen az etanol szobahőmérsékletű adszorpciója után kialakult felületi formák elnyelési sávjait és intenzitásait (22. ábra). Azt találtuk, hogy az 1575 cm^{-1}-nél jelentkező acetát sáv intenzitása a katalizátor káliumtartalmának növekedtével csökkent. Az intenzitás változásának jellege hasonló volt minden katalizátor esetében, azonban a 0,4% káliumtartalmú mintán már a 673 K-re történő felfűtést követően eltűnt, míg kisebb káliumtartalom esetén ez csak magasabb (723 K) hőmérsékleten következett be.



22. ábra.
A 0,4% káliummal módosított Pt/Al_2O_3-on adszorbeált etanol spektrumai különböző hőmérsékleten vákuumban

Az integrált abszorbanciákat vizsgálva jól látszik, hogy a káliumtartalom növekedtével csökkent a felületi acetát csoportok mennyisége és stabilitása a Pt/Al_2O_3-

hoz képest (23. ábra). Az adszorbeált szén-monoxid sávja az etanol adszorpciója után 0,4% kálium jelenlététben szobahőmérsékleten 2056 cm^{-1}-nél jelentkezett, ami jelentősen magasabb hullámszám mint a tiszta hordozós platina katalizátoron. A hőmérséklet növelésének hatására 473 K-ig a CO sáv intenzitása nőtt, miközben alacsonyabb hullámszámok felé tolódott, majd 523 K felett ellentétes irányú eltolódás volt megfigyelhető, és az elnyelési sáv intenzitása csökkent.

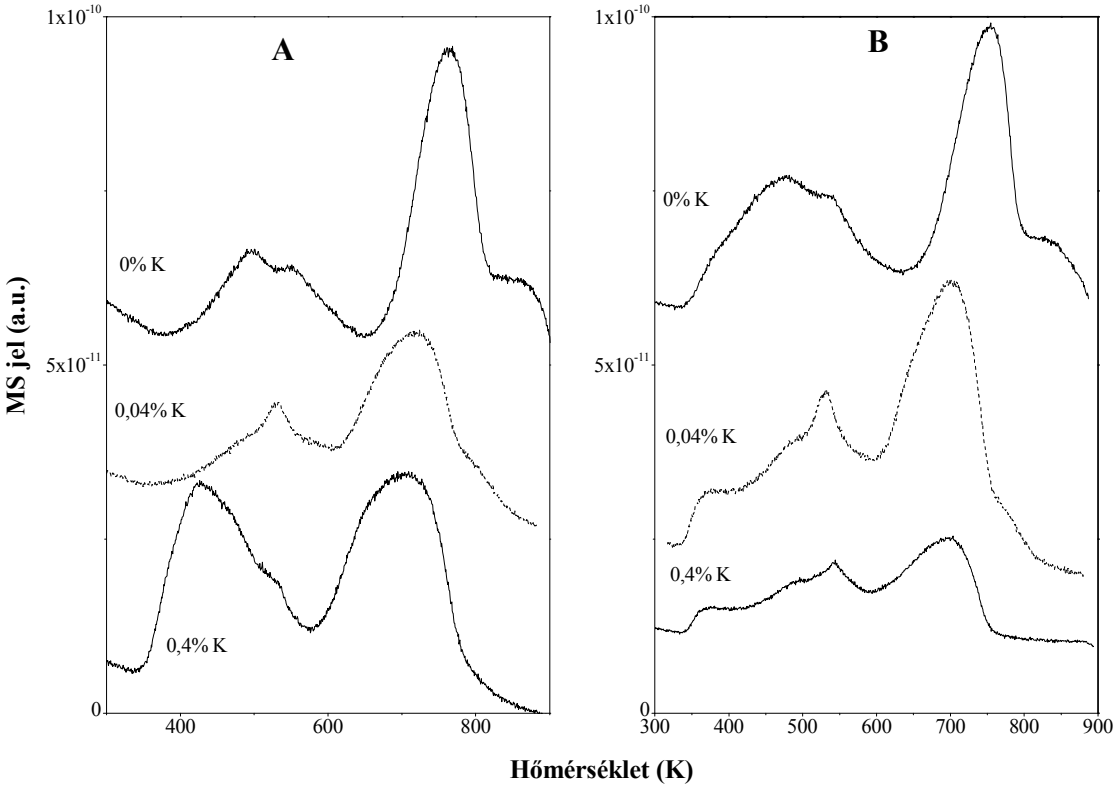


23. ábra
Az 1575 cm^{-1} sáv integrált abszorbanciája káliummal módosított Pt/Al_2O_3 katalizátorokon

4.3.2. Hőmérséklet programozott deszorpció

A káliummal módosított katalizátorokra adszorbeáltatott etanol hőmérséklet programozott deszorpciója során hasonló termékeloszlást tapasztaltunk, mint Pt/Al_2O_3-on. Az alacsonyabb hőmérséklet-tartományban a 39-es tömegszám jelében észleltünk jelentősebb különbséget, mivel az majdnem egy nagyságrenddel nagyobb volt, mint

tiszta Pt/Al_2O_3 esetében. E tömegszám jelében bekövetkező változás nagy valószínűséggel a kálium deszorpciójához rendelhető. A kálium jelenlétének köszönhetően a magasabb hőmérsékleten jelentkező deszorpciós csúcs maximuma a katalizátor káliumtartalmának növekedésével alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódott. Ezt a CO_2 képződésén szemléltetjük a 24. ábrán.



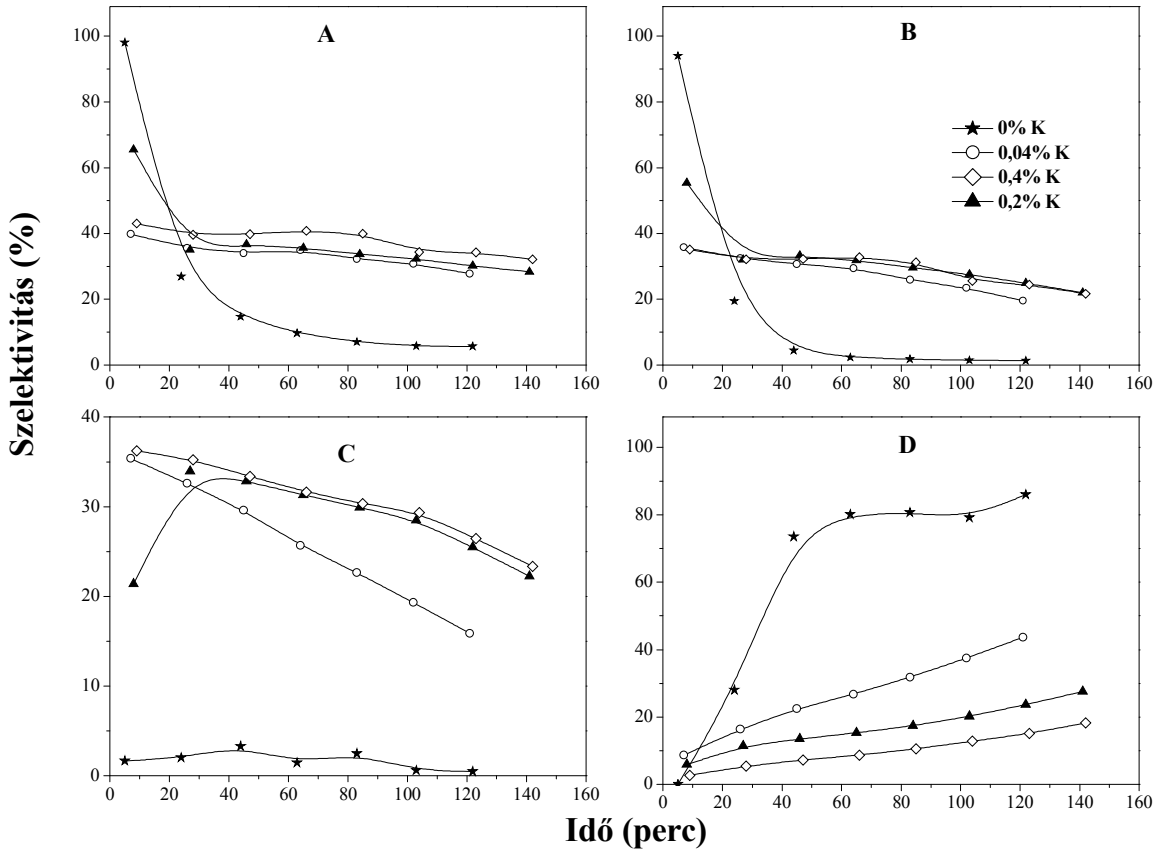
24. ábra
A CO_2 deszorpciója a káliummal módosított Pt/Al_2O_3-on adszorbeált etanol tiszta (A) és vizes (B) héliumban való felfűtése során

4.3.3. Az etanol katalitikus reakciója

Mindegyik káliumtartalmú mintán 723 K-en a betáplált etanol több, mint 80%-a átalakult. Az etanol konverziója nem különbözött jelentősen a tiszta Pt/Al_2O_3-on kapott értékekhez képest. Az etanol átalakulásának mértéke, a 0,4% káliumot tartalmazó katalizátor kivételével, ahol mintegy 10%-os csökkenést tapasztaltunk a reakció során, minden esetben közel állandó volt (14. táblázat).

14. táblázat
Az etanol konverziója káliummal módosított Pt/Al_2O_3 katalizátorokon (1:3 mólarány, 723 K)

	Konverzió (%)	
	5. perc	103. perc
Pt/Al_2O_3	88,30	94,00
Pt/Al_2O_3+0,04% K	92,44	94,49
Pt/Al_2O_3+0,2% K	82,71	87,22
Pt/Al_2O_3+0,4% K	91,46	81,70



25. ábra
Etanol és víz 1:3 mólarányú elegyének reakciójában képződött H_2 (A), CO_2 (B), CH_4 (C) és C_2H_4 (D) szelektivitása 723 K-en káliummal módosított Pt/Al_2O_3 katalizátorokon

A hidrogén szelektivitása a különböző mennyiségű káliumot tartalmazó Pt/Al_2O_3 katalizátorokon közel azonos, 40% körüli értéket vett fel (25. ábra), míg a tiszta Pt/Al_2O_3-on az állandó aktivitású szakaszban e termék alig 10%-os szelektivitással képződött. A vizsgált reakcióidő alatt a hidrogén képződésének mértékében, a kálium-

mentes hordozós platina katalizátoron nyert eredményekkel szemben, csak kismértékű csökkenést figyeltünk meg. Az etilén szelektivitásának növekedése ennél nagyobb volt, és mértéke a kálium mennyiségének növekedésével csökkent (25.D ábra). A kálium jelenlétének köszönhetően jelentős mennyiségű metánképződést is kimutattunk, míg tiszta Pt/Al_2O_3-on csak 5%-nál kisebb szelektivitással képződött. A reakciók során keletkezett egyéb termékek szelektivitását a 15. táblázat tartalmazza.

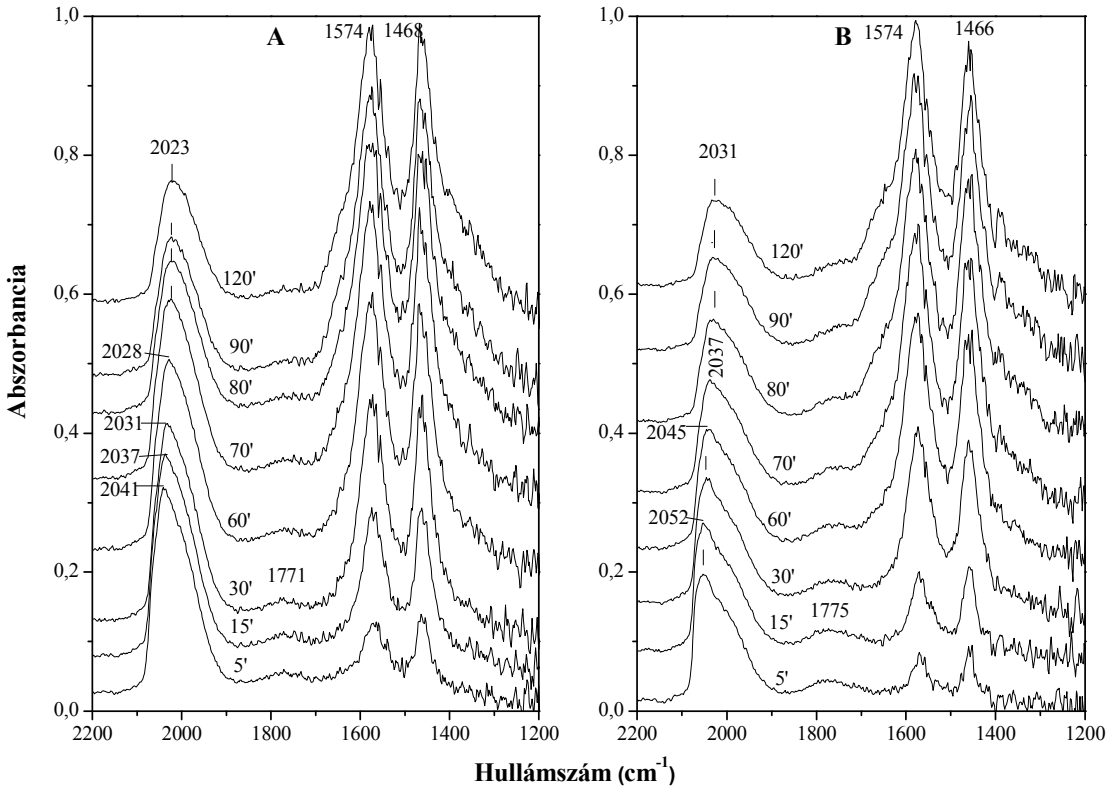
15. táblázat
A káliummal módosított Pt/Al_2O_3 katalizátorokon képződött egyéb termékek szelektivitása (723 K, 1:3 mólarány, 103. perc)

	C_2H_6	C_2H_4O	CO	$(C_2H_5)_2O$	etil-acetát	C_6H_6	kroton-aldehid	$(CH_3)_2CO$
1% Pt/Al_2O_3	0,3	7,0	1,8	7,6	1,2	0	0	0,7
1% Pt/Al_2O_3+0,04% K	8,1	4,2	6,2	0,2	0	1,0	0	0
1% Pt/Al_2O_3+0,2% K	7,5	6,8	7,0	1,1	0	0,9	0,2	0
1% Pt/Al_2O_3+0,4% K	5,0	13,1	11,8	2,1	0	0,1	0	0

4.3.4. A katalitikus reakció közben felvett IR spektrumok

A tiszta és a káliummal módosított Pt/Al_2O_3-on 723 K-en az etanol és a víz reakciója során hasonló jellegű spektrumokat kaptunk. Már a reakció első percében 1574 és 1466-1468 cm^{-1}-nél megjelentek a felületi acetát csoportokhoz tartozó elnyelési sávok, amelyek intenzitása fokozatosan nőtt a reakció 30. percéig, majd a továbbiakban nem változott jelentősen (26. ábra). 2052 cm^{-1}-nél az adszorbeált szén-monoxidhoz tartozó sáv jelenlétét mutattuk ki, amelynek intenzitása alacsonyabb hullámszámok felé tolódott a reakció alatt, így 2 óra elteltével 2031 cm^{-1}-nél volt kimutatható (26.B ábra). Emellett 1771 cm^{-1}-nél egy gyenge abszorpciós sávot is találtunk. 1200 cm^{-1} alatt, az etoxi csoportok C-H rezgéseinek tartományában nem tapasztaltunk elnyelést. A cella reakció utáni héliumos öblítését követően a spektrumokon a szén-monoxid és az acetát sávok intenzitása jelentősen csökkent.

Hasonló eredményeket kaptunk a tiszta Pt/Al_2O_3-on is, a különbség csak annyi volt, hogy ez esetben a CO sávokat alacsonyabb hullámszámnál detektáltuk (26. ábra).



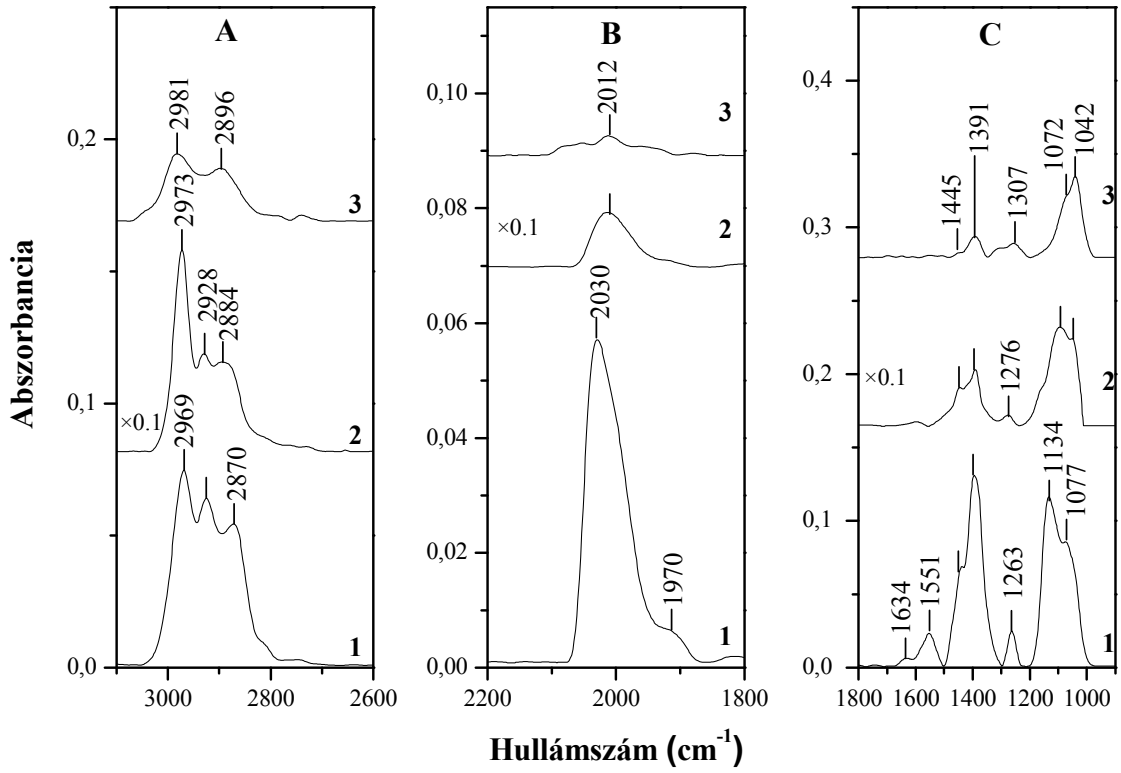
26. ábra
Az etanol és a víz 1:3 mólarányú elegyének 723 K-en végzett reakciója során rögzített IR spektrumok Pt/Al_2O_3-on (A) és 0,4% K+1% Pt/Al_2O_3-on (B).

4.4. Az oxidhordozós platina katalizátorok vizsgálata

4.4.1. Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok

Az etanol oxidhordozós platina katalizátorokon szobahőmérsékleten lejátszódó adszorpciója után a spektrumokon a C-H vegyértékrezgés tartományában molekulárisan kötött etanolra valamint etoxira jellemző sávokat figyeltünk meg (16. táblázat). A

Pt/TiO_2-on 3756, 3715 és 3636 cm^{-1}-nél, valamint 3440 cm^{-1}-nél maximummal rendelkező széles elnyelési sávok hidrogén híd kötéssel kapcsolódó molekuláris etanolként azonosíthatók. A 3600 cm^{-1} felett észlelt negatív abszorbanciák a hordozó szabad OH csoportjainak az előbb említett forma kialakulásából adódó fogyásának tulajdonítható. A 2200-1800 cm^{-1}-es tartományban lineárisan kötött CO sávját detektáltuk, aminek pontos helye és intenzitása a platina hordozójának fajtájától függően változott (27. ábra).



27. ábra
A Pt/TiO_2-on (1), Pt/Al_2O_3-on (2) és Pt/CeO_2-on (3) szobahőmérsékleten adszorbeáltatott etanol IR spektrumai különböző hullámszám tartományban

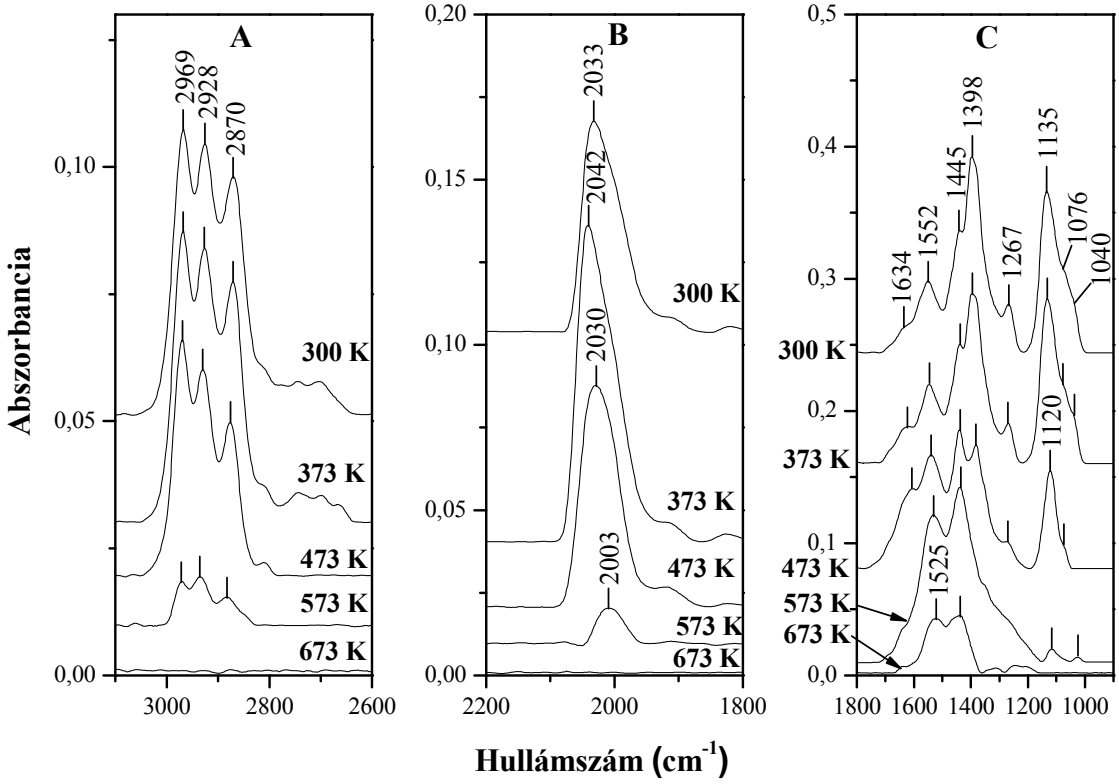
A különböző hőmérsékleten kezelt adszorbeált etanol spektrumait a 28. ábra mutatja be a Pt/TiO_2 példáján. A Pt/Al_2O_3-on kapott elnyelési sávokat a korábban már tárgyalt 14. ábra tartalmazza, a Pt/CeO_2-on adszorbeált etanol spektrumait pedig külön ábrán nem mutatjuk be. A C-H vegyértékrezgések tartományában szobahőmérsékleten megjelenő sávok intenzitása 473 K-ig fokozatosan csökkent a hőmérséklet növelésével. 523 K-től jelentősebb csökkenést figyelhetünk meg, melynek eredménye, hogy 673 K-en el is tűnnek a spektrumról (28.A ábra). A 1525 és 1445 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő acetát csoporok mellett 673 K-en már egyetlen más sáv sem volt észlelhető. A molekulárisan kötődő etanol OH csoportjainak elnyelési sávjait (1267 cm^{-1} Pt/TiO_2-on) 523 K-ig észleltük. A felülethez hidrogén híd kötéssel koordinálódó etanol sávjait Pt/TiO_2-on 423 K-ig (28.C ábra), Pt/Al_2O_3-on pedig 623 K-ig detektáltuk.

16. táblázat
Az etanol Pt/CeO_2 és Pt/TiO_2 katalizátorokra történő adszorpcióját követően megjelenő elnyelési sávok

	TiO_2 [43]	**TiO_2 [44]**	**CeO_2 [45]**	**Pt/TiO_2***	**Pt/CeO_2***
$\nu_a(CH_3)$	2975	2969	2975	2969	2981
$\nu_s(CH_3)$ [20,46,47] vagy $\nu_a(CH_2)$ [23,43]	2930	2923	-	2928	-
$\nu_s(CH_2)$	-	-	2897	-	2896
$\nu_s(CH_3)$ [23,43]	2875	2873	-	2870	2872
$\delta_a(CH_3)$ [46] vagy $\gamma(CH)$ [23,43]	1470-1450	-	-	-	-
$\delta_a(CH_3)$	1440	1445	1445	1445	1445
$\delta_a(CH_3)$	1380	1386	1386	1398	1391
$\delta_a(OH)$ etanolban	1270	1259	1249	1267	1264
$\rho(CH_3)$	1160	1145	-	1135	-
$\nu_a(CCO)$ (bidentát) [43]	1105	1113	-	-	1100
$\nu_a(CCO)$ (bidentát) [43] vagy $\nu(C-C)$	1070	1064	1053	1076	1072
$\nu_a(CCO)$ (bidentát)	-	1043	-	1040	1042

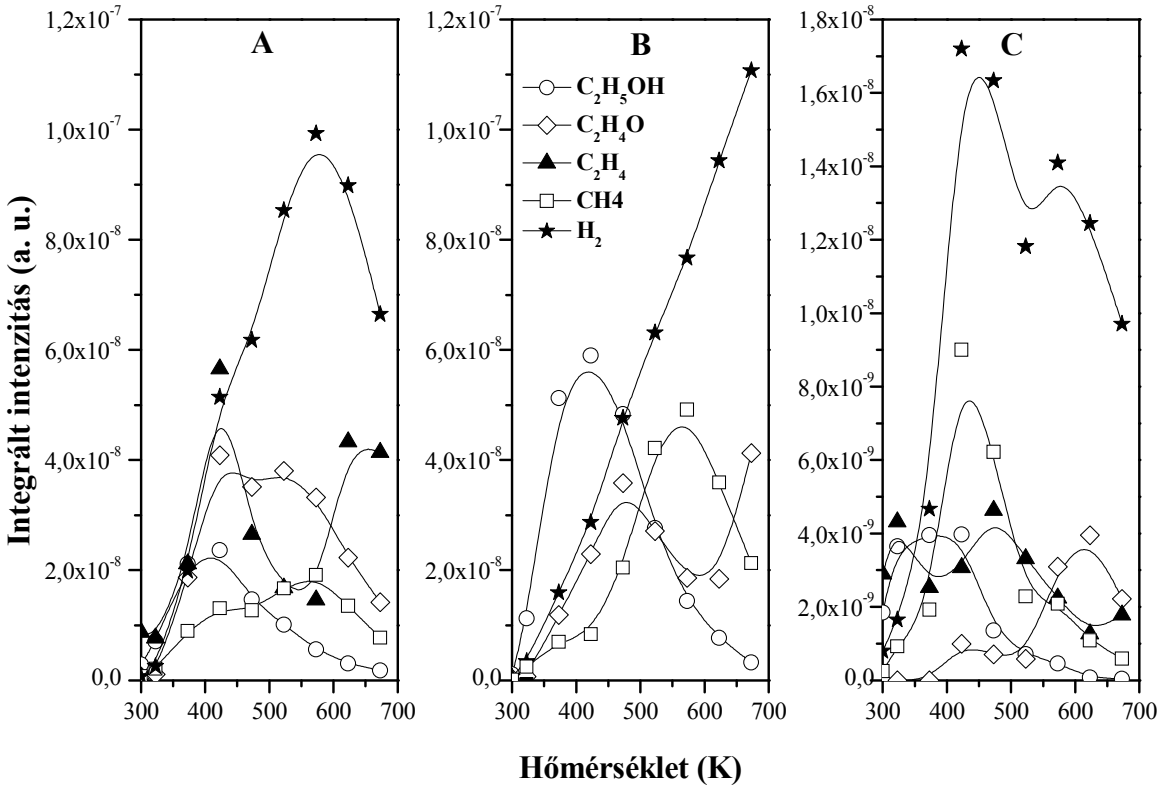
*saját mérés

Az adszorbeált CO sávjainak helye és intenzitása a hőmérséklet függvényében változott. A Pt/TiO_2-on 300 K-en 2033 cm^{-1}-nél található sáv ugyanis 373 K-en 2042 cm^{-1}-nél jelentkezett, és intenzitása ezen a hőmérsékleten volt a legnagyobb. 373 K felett alacsonyabb hullámszámoknál észleltük, miközben intenzitása fokozatosan csökkent, majd 673 K-en el is tűnt (28.B ábra). Ehhez hasonlóan a Pt/Al_2O_3-on 2016 cm^{-1}-nél észlelt sáv 2044 cm^{-1}-re tolódott, mire a hőmérsékletet 473 K-re emeltük, és intenzitása is itt volt a legnagyobb. Magasabb hőmérsékleten kisebb intenzitással rendelkezett, miközben alacsonyabb hullámszámok felé tolódott, azonban a Pt/TiO_2-dal ellentétben még 673 K-en is jelen volt 2009 cm^{-1}-nél.



28. ábra
A Pt/TiO_2-on szobahőmérsékleten adszorbeált etanol IR spektrumai különböző hőmérsékleten vákuumban

A gázfázisban bekövetkező változásokat a 29. ábrán mutatjuk be. A molekuláris etanol 423 K-en távozott a legnagyobb mennyiségben az Al_2O_3 és a TiO_2 hordozós Pt felületéről, míg Pt/CeO_2-on 400 K-en következett be ugyanez. A hidrogén már 323 K-en megjelent a gáztérben és mennyisége Pt/Al_2O_3 esetében hőmérséklet emelkedésével egyre nőtt. A CeO_2 hordozós katalizátornál 423 K-nél, TiO_2 hordozósnál pedig 573 K-nél képződött legnagyobb mennyiségben. Az acetaldehid képződésének maximuma az etanol deszorpciójánál valamivel magasabb hőmérsékleten volt észlelhető, sőt 1% Pt/CeO_2 esetében gáztérbeli koncentrációja két maximummal is rendelkezett (423 és 623 K). A metánt 573 K-en detektáltunk Pt/TiO_2-on és Pt/Al_2O_3-on, míg a CeO_2 hordozós katalizátoron ez 723 K-nél következett be. Pt/Al_2O_3-on nem, Pt/CeO_2-on csak kis mértékű etilénképződést tapasztaltunk.



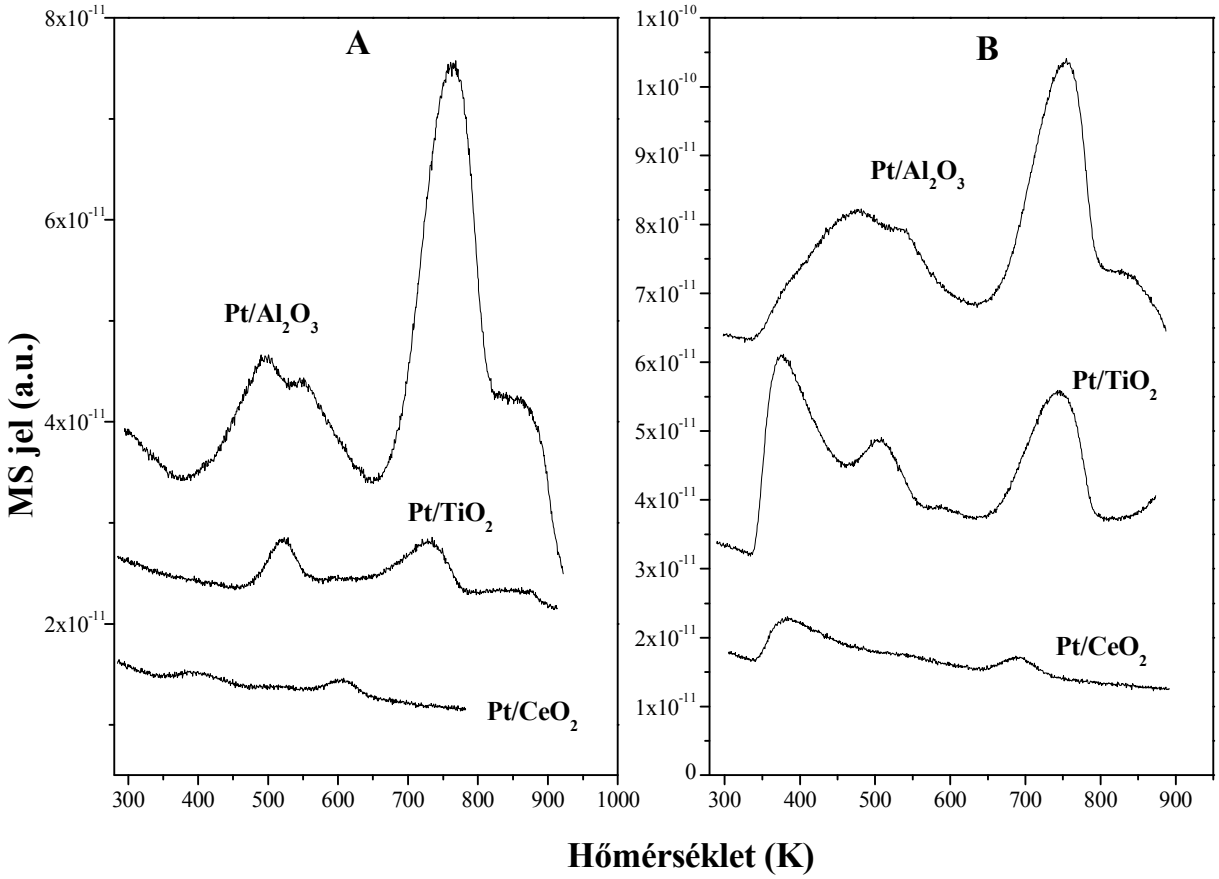
29. ábra
A gáztérbe kerülő termékek a Pt/TiO_2–on (A), Pt/Al_2O_3-on (B) és a Pt/CeO_2-on (C) adszorbeált etanol réteg felfűtése során

Víz jelenlétében szobahőmérsékleten az adszorbeált etanol réteg IR spektrumain Pt/TiO_2-on 1685 cm^{-1}-nél valamint Pt/Al_2O_3-on 1628 cm^{-1}-nél új sávok jelentek meg. Pt/TiO_2-on az 1625 cm^{-1}-es és Pt/Al_2O_3-on az 1574 cm^{-1}-es sávok intenzitása is megnőtt, és az Al_2O_3-hordozós platinán az 1101 és az 1070 cm^{-1}-nél jelentkező sávok stabilabbakká váltak. Ehhez hasonló stabilizációs hatást tapasztaltunk a Pt/CeO_2-on 1032 cm^{-1}-nél jelentkező sáv esetében is, ugyanis az víz jelenlétében még 573 K-en is megtalálható volt a spektrumon, míg víz nélkül már 423 K-en eltűnt.

4.4.2. Hőmérséklet programozott deszorpció

A katalizátorokra adszorbeáltatott etanol tiszta és vizes héliumban végzett hőmérséklet programozott deszorpcióját megvizsgáltuk TiO_2-, Al_2O_3- és CeO_2 hordozós Pt katalizátorokon. Az adszorbeált etanol mennyisége Pt/Al_2O_3-on volt a legnagyobb,

15 mg/g-mal, 8,4 mg/g kötődött meg a Pt/TiO_2 felületén, míg a Pt/CeO_2-on mutattuk ki a legkevesebbet, 1,3 mg/g-ot. Az adszorbeált etanol mennyiségét tiszta hordozókon is meghatároztuk, és azt találtuk, hogy az adott oxidhordozós fém és a megfelelő tiszta oxid felületén közel ugyanannyi etanol kötődik meg. Mindhárom katalizátoron két lépcsőben lezajló deszorpciós folyamatot figyeltünk meg. Az alacsonyabb hőmérséklet-tartományokban az etanol mellett metán, acetaldehid, hidrogén és szén-dioxid jelent meg a gáztérben, emellett 1% Pt/Al_2O_3-on kismértékű etilénképződést is megfigyeltünk (16. ábra). A deszorpció második szakasza 1% Pt/CeO_2-on jóval alacsonyabb hőmérsékleten kezdődött el, mint a másik két minta esetében (30. ábra). Ekkor szinte csak szén-dioxid és metán képződését mutattuk ki. A vizes héliumban való felfűtés a fentiekhez hasonló eredményeket szolgáltatott, de Pt/CeO_2 esetében a második deszorpciós állapotot lényegesen magasabb hőmérsékleten észleltük.



30. ábra
A CO_2 deszorpciója az oxidhordozós platina katalizátoron adszorbeált etanol héliumban (A) és vizes héliumban (B) való felfűtése során

4.4.3. Az etanol katalitikus reakciója

A 17. táblázat a különböző oxidhordozós platina katalizátorokon 1:3 mólarányú etanol és víz reakciója során kapott konverziókat tartalmazza. Az állandó aktivitású szakaszt vizsgálva az etanol átalakulásának mértéke Pt/Al_2O_3> Pt/CeO_2>Pt/ZrO_2>Pt/SiO_2>Pt/TiO_2 sorrendben csökken. Míg az Al_2O_3 és a CeO_2 hordozós platina katalizátoron a konverziót állandónak tekinthetjük, addig Pt/ZrO_2-on 27%-nyi, Pt/SiO_2-on 25%-nyi, Pt/TiO_2-on pedig 45%-nyi csökkenést figyelhetünk meg a reakció kezdetétől az állandó aktivitás eléréséig.

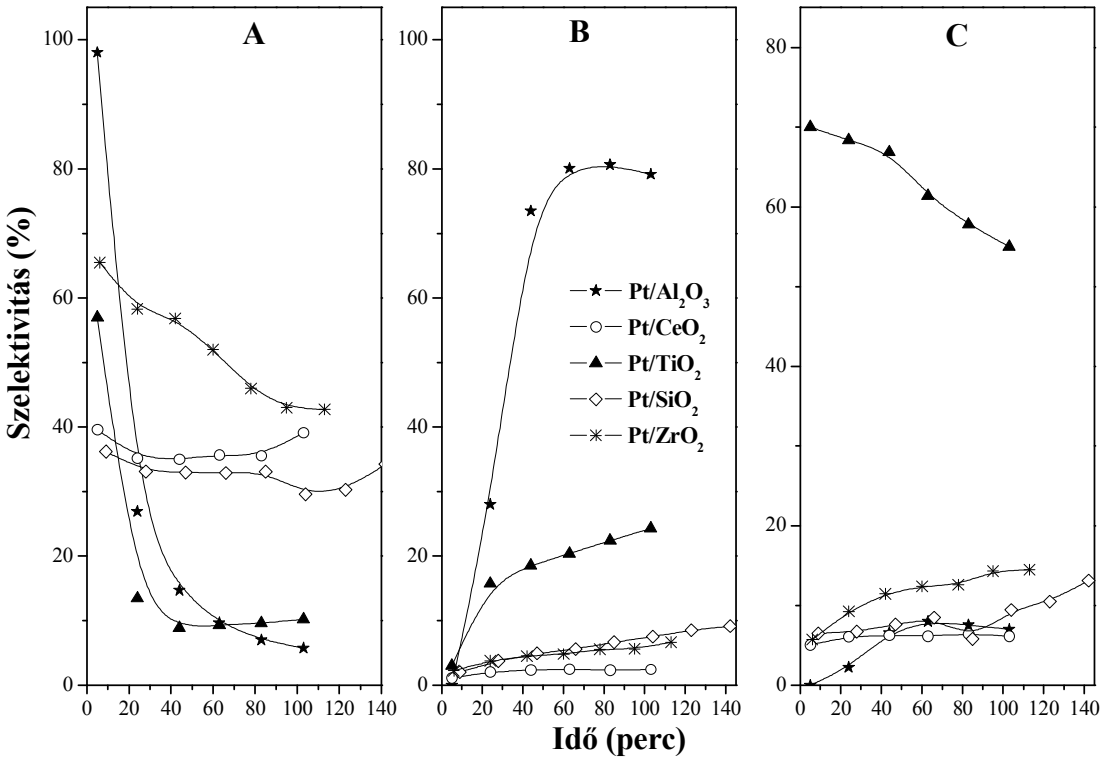
17. táblázat
Az etanol konverziója az etanol és a víz reakciója során oxidhordozós platina katalizátorokon

	Konverzió (%)	
	5. perc	103. perc
Pt/Al_2O_3	88,3	94,0
Pt/TiO_2	55,3	10,8
Pt/CeO_2	90,0	86,5
Pt/SiO_2	53,6	31,5
Pt/ZrO_2	72,3	45,5

A 18. táblázatban találhatjuk a reakcióban képződött termékeket és azok szelektivitását a reakció kb. 100. percében, emellett a 31. ábrán a hidrogén, az etilén és az acetaldehid szelektivitásainak változását a reakcióidő alatt. A termékek szelektivitása szinte egyetlen katalizátoron sem, vagy csak kisebb mértékben változott az idővel. Ez alól a Pt/Al_2O_3 jelentett kivételt a hidrogén (31.A ábra) és a szén-dioxid szelektivitásában bekövetkező nagymértékű csökkenés miatt. A hidrogén képződése Pt/TiO_2-on is csökkent a reakció első perceiben. A CeO_2 és a ZrO_2 hordozós katalizátoron a legnagyobb szelektivitással képződő hidrogén mellett a szén-dioxid és a metán volt a fő termék. Mindegyik katalizátor esetében acetaldehid képződést is tapasztaltunk, amelynek mértéke Pt/TiO_2 esetében volt legnagyobb. Pt/CeO_2-on és Pt/ZrO_2-on jelentősebb mennyiségben etánt is kimutattunk.

18. táblázat
Az oxidhordozós platina katalizátorokon képződött egyéb termékek szelektivitásai (723 K, 1:3 mólarány, 103. perc)

	K(%)	CO	CO_2	$(C_2H_5)_2O$	$(CH_3)_2CO$	CH_4	C_2H_6
Pt/Al_2O_3	94,0	1,8	1,4	7,6	0,7	0,5	0,3
Pt/CeO_2	86,5	13,0	30,3	10,4	2,1	29,2	6,2
Pt/TiO_2	10,8	1,7	1,3	15,4	0,7	0,8	0,6
Pt/SiO_2	31,5	33,7	8,6	0	0	40,2	0,3
Pt/ZrO_2	45,5	17,5	32,2	0	4,9	24,4	0,9



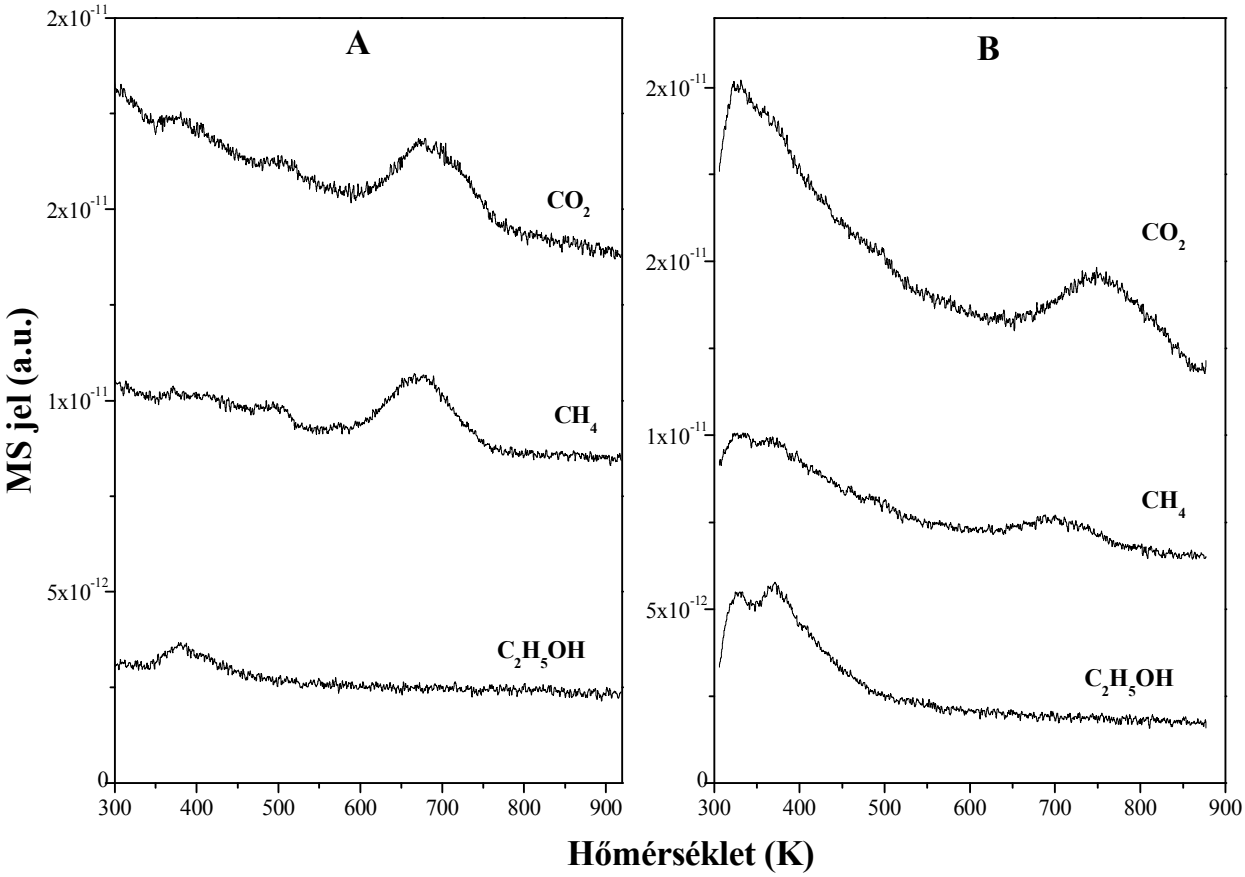
31. ábra
Az etanol és víz 1:3 mólarányú elegyének reakciója során keletkezett H_2 (A), C_2H_4 (B) és C_2H_4O (C) szelektivitása oxidhordozós platina katalizátorokon 723 K-en

4.5. A ZrO_2-dal módosított Pt/Al_2O_3 katalizátorok vizsgálata

A különböző hordozós platina katalizátorokon végzett kísérletek eredményei az előzőekben jól szemléltették, milyen meghatározó a hordozó anyagi minősége a reakció lejátszódásában. Ebből kiindulva megvizsgáltuk azt is, hogy két hordozó különböző arányú keverékének alkalmazásakor mennyire érvényesülnek az egyes hordozó sajátságai.

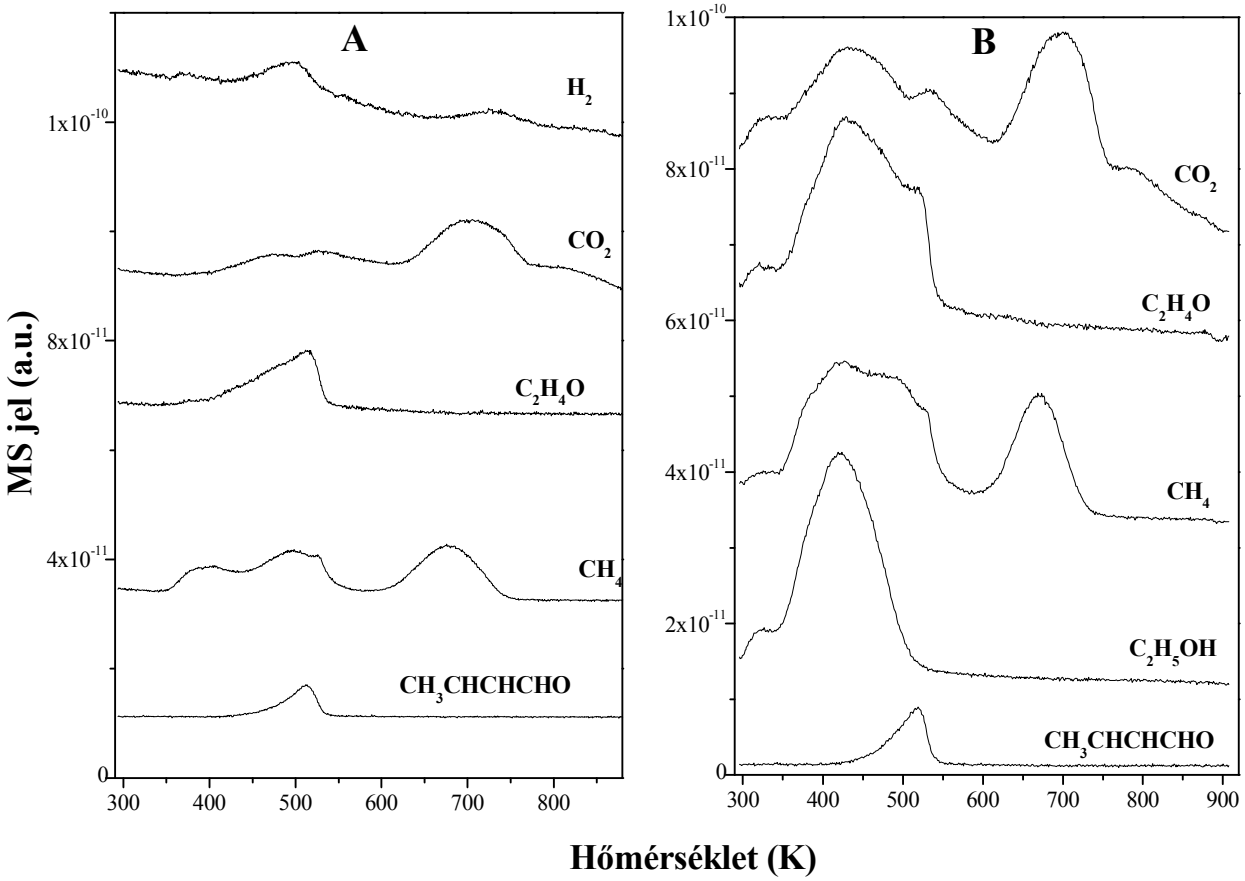
4.5.1. Hőmérséklet programozott deszorpció

1% Pt/ZrO_2-ról alacsony hőmérsékleten csak kis mennyiségű etanol deszorbeálódott, 600 K felett pedig metán- és CO_2-képződést tapasztaltunk. Más termék nem keletkezett (32. ábra). A $25\%ZrO_2+75\%Al_2O_3$ hordozós platina katalizátornál mind tiszta, mind vizes héliumban való felfűtés során két deszorpciós lépcsőt mutattunk ki. 350-530 K tartományban metán, hidrogén, CO_2, acetaldehid és krotonaldehid deszorbeálódott, majd 600-750 K tartományban ismét metán és CO_2 képződését



tapasztaltuk (33. ábra).

32. ábra
A Pt/ZrO_2 katalizátoron adszorbeált etanol felfűtése héliumban (A) és vizes héliumban (B)



33. ábra
A $Pt/(25\%ZrO_2+75\%Al_2O_3)$ katalizátoron adszorbeált etanol felfűtése héliumban (A) és vizes héliumban (B)

4.5.2. Az etanol katalitikus reakciója

Az $Al_2O_3+ZrO_2$ hordozós platina katalizátorokon az etanol és a víz 1:3 mólarányú elegyének reakciójában mért etanol konverziókat a 19. táblázat tartalmazza. A $Pt/(75\%Al_2O_3+25\%ZrO_2)$ és a $Pt/(50\%Al_2O_3+50\%ZrO_2)$ mintákon a reakció kezdetén a betáplált etanol teljes mértékben elreagált, és csak 5-10 %-nyit csökkent a konverzió a 100. percre. A $25\%Al_2O_3+75\%ZrO_2$ hordozós katalizátoron az előzőekhez képest már a reakció kezdetén is kisebb mértékben reagált el az etanol, ami az idő előrehaladtával tovább csökkent. A tiszta Pt/Al_2O_3-on és a Pt/ZrO_2-on az etanol

konverziója az idővel nőtt, ám az utóbbin a reakció kezdetén a betáplált etanolnak kevesebb, mint a fele alakult át, és a 100. percre sem érte el a 80%-ot.

19. táblázat
Az etanol konverziója az etanol és a víz 1:3 mólarányú elegyének reakciója során Al_2O_3+ZrO_2 hordozós platina katalizátorokon 723 K-en

	Konverzió (%)	
	5. perc	95. perc
1% Pt/Al_2O_3	88,3	94,0
1% Pt/(75%Al_2O_3+25%ZrO_2)	100	94,9
1% Pt/(50%Al_2O_3+50%ZrO_2)	100	89,39
1% Pt/(25%Al_2O_3+75%ZrO_2)	85,80	77,76
1% Pt/ZrO_2	45,58	72,89

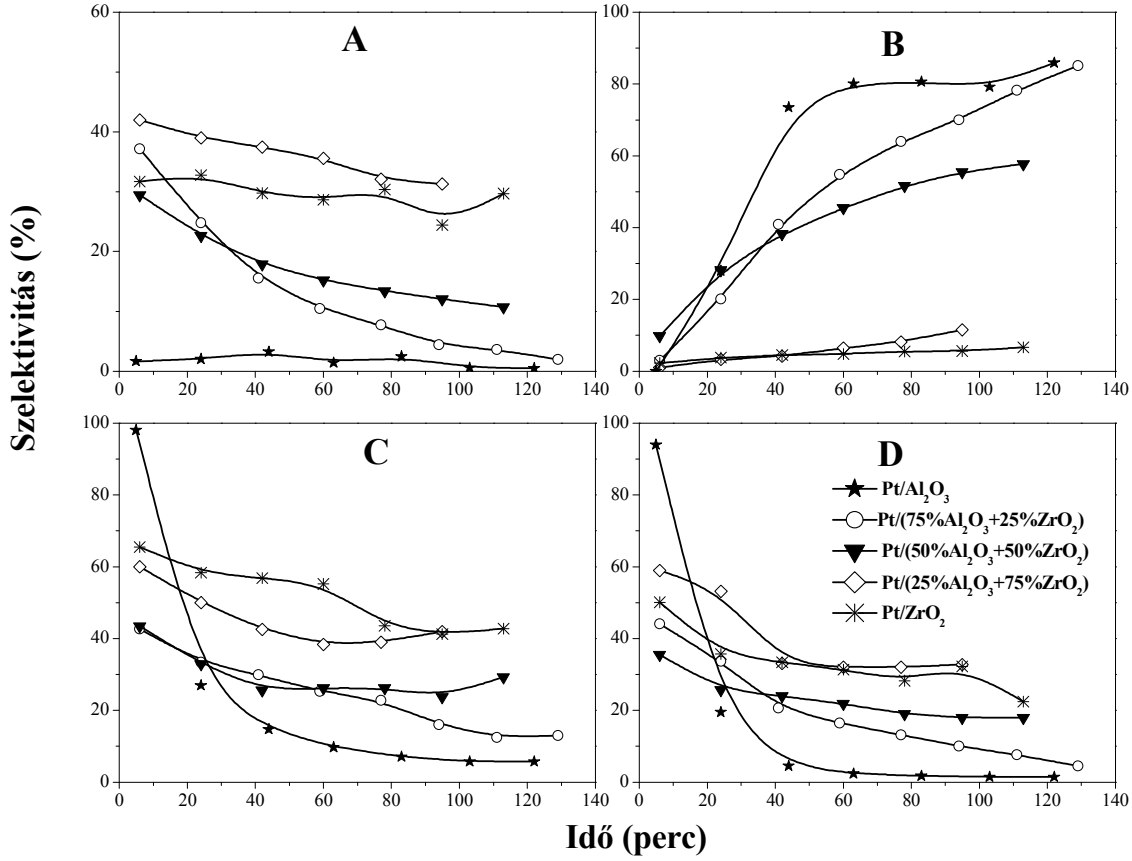
A ZrO_2-dal módosított Pt/Al_2O_3 katalizátorokon a reakció fő termékeinek szelektivitását a 34. ábra szemlélteti. Míg a hidrogén szelektivitásában 1% Pt/Al_2O_3-on jelentős mértékű csökkenés figyelhető meg, addig a ZrO_2 tartalmú minták esetében ilyen jellegű változás csak kis mértékben következett be. Az állandó aktivitású szakaszban a hidrogén szelektivitása a ZrO_2 mennyiségével arányosan változott, azaz minél kevesebb Al_2O_3-ot tartalmazott a hordozó, annál nagyobb szelektivitással képződött hidrogén. Az etilén szelektivitásának időbeli növekedése a tiszta Pt/Al_2O_3-on végzett reakció mellett a Pt/(75%Al_2O_3+25%ZrO_2) és a Pt/(50%Al_2O_3+50%ZrO_2) mintáknál is már a reakció kezdetétől, a Pt/(25%Al_2O_3+75%ZrO_2) esetében azonban csak a 60. perctől volt megfigyelhető. A tiszta Pt/ZrO_2-on végzett reakció során etilén csak nyomokban képződött. A hidrogén és az etilén mellett jelentős mennyiségű szén-dioxidot és metánt is kimutattunk a termékelegyben, amelyek szelektivitása az állandó aktivitású szakaszban a hidrogén szelektivitásához hasonlóan változott a hordozó összetételétől függően, azzal a különbséggel, hogy a tiszta ZrO_2 és a 25%Al_2O_3+75%ZrO_2 hordozós katalizátorokon közel azonos szelektivitásokat kaptunk a CO_2-ra valamint a CH_4-ra is.

20. táblázat
Az Al_2O_3+ZrO_2 hordozós platina katalizátorokon keletkezett egyéb termékek szelektivitása (723 K, 1:3 mólarány, 103. perc)

	C_2H_4O	CO	$(C_2H_5)_2O$	$(CH_3)_2CO$	C_2H_6
Pt/Al_2O_3	7,3	1,9	0,7	0,6	0,3

Pt/(75%Al_2O_3+25%ZrO_2)	1,9	2,4	0	0	6,1
Pt/(50%Al_2O_3+50%ZrO_2)	1,9	4,3	0	0	7,9
Pt/(25%Al_2O_3+75%ZrO_2)	4,3	10,9	0	0	11,6
1% Pt/ZrO_2	14,3	17,5	0	4,9	0,9

A fent említett termékek mellett jelenős mértékű acetaldehid és szén-monoxid képződését is megfigyelhettük egyes katalizátorokon, különösen a Pt/ZrO_2-on, amelyen még acetont is kimutattunk a termékelegyben (20.táblázat).



34. ábra

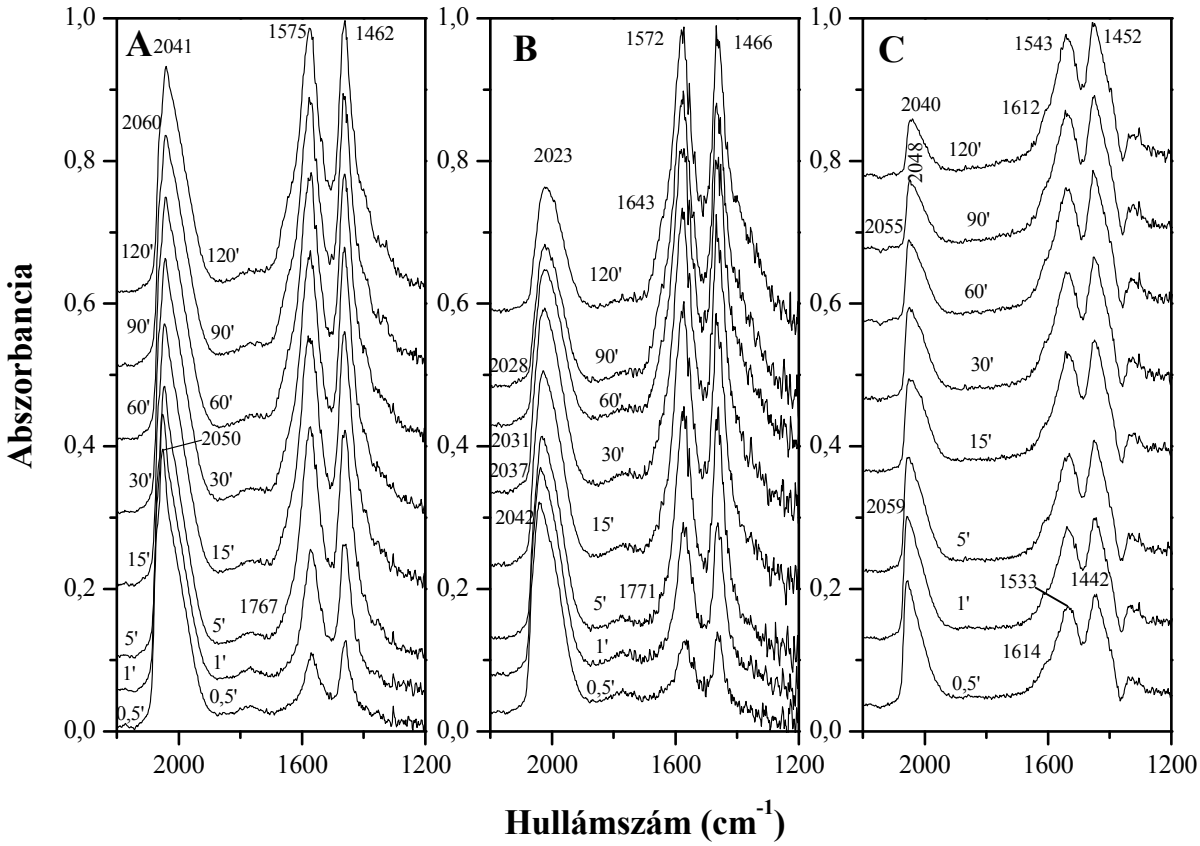
A ZrO_2-dal módosított katalizátorokon 723 K-en végzett etanol és víz 1:3 mólarányú reakciója során képződött CH_4 (A), C_2H_4 (B), H_2 (C) és CO_2 (D) szelektivitása

4.5.3. A katalitikus reakció közben felvett IR spektrumok

Az etanol és a víz 1:3 mólarányú elegyének 723 K-en Pt/Al_2O_3-on, Pt/ZrO_2-on és Pt/(75%Al_2O_3+25%ZrO_2)-on végzett reakciója során a katalizátorok felületén adszorbeált szén-monoxid és acetát csoportok elnyelési sávjait is megfigyeltük. Pt/Al_2O_3-on a CO sávja a reakció kezdetén 2042 cm^{-1}-nél jelentkezett (35. B ábra), majd fokozatosan alacsonyabb hullámszámok felé tolódott, így a 120. percben 2023 cm^{-1}-nél

detektáltuk, miközben intenzitása egyre csökkent. Pt/ZrO_2-on a szén-monoxid sáv intenzitása ugyancsak csökkent az idővel, miközben a kezdeti 2059 cm^{-1} hullámszámról 2040 cm^{-1}-ig tolódott el (35. C ábra). A vegyes oxidhordozós platina katalizátoron a reakció kezdetén a szén-monoxid 2050 cm^{-1}-nél jelent meg a spektrumon, ami 120 perc elteltével 2041 cm^{-1}-re módosult (35. A ábra). A tiszta oxidhordozós platina katalizátorokkal ellentétben a $Pt/(75\%Al_2O_3+25\%ZrO_2)$-on vállat figyeltünk meg ezen a sávon.

Az acetát csoportok Pt/Al_2O_3-on 1572 és 1466 cm^{-1}-nél jelentkező elnyelési sávjainak intenzitása a reakcióidővel kis mértékben nőtt, majd közel állandó értéket vett fel (35.B ábra). Ugyanez a felületi forma Pt/ZrO_2-on 1543 és 1448 cm^{-1} hullámszámnál jelent meg, és intenzitása az előzőekben leírt módon változott (35.C ábra). A keverék oxidhordozós platina katalizátor spektrumán az acetát csoportok 1575 és 1462 cm^{-1}-nél voltak kimutathatók, melyek intenzitása a reakció 15. percéig fokozatosan nőtt, majd ez után változatlan intenzitással rendelkezett (35.A ábra). Mindhárom minta esetében az 1575 cm^{-1} környékén jelentkező elnyelési sávon vállat figyeltünk meg 1646 cm^{-1} körül, amit az adszorbeált vízhez rendeltünk.



35. ábra

Az etanol és víz 1:3 mólarányú elegyének 723 K-en végzett reakciója során rögzített IR spektrumok Pt/(75%Al_2O_3+25%ZrO_2)-on (A), Pt/Al_2O_3-on (B) és Pt/ZrO_2-on (C)

5. A kísérleti eredmények értékelése

5.1. Az etanol adszorpciója és kölcsönhatása a felülettel

5.1.1. Az IR spektroszkópiás vizsgálatok eredményei

Az etanol különböző felületekre történő adszorpciójáról számos publikációban olvashatunk. Panja és munkatársai eredményei azt mutatták [47], hogy az etanol molekuláris formában kötődik meg a platina felületén, és ugyanilyen formában deszorbeálódik. Ezzel szemben Sexton és munkatársai szerint a felületen kialakuló monoréteg mintegy 10%-a szén-monoxidra és hidrogénre bomlik [45]. Rajumon és munkatársai eredményei is bizonyos felületi reakciók lejátszódását támasztják alá, ugyanis Pt(111) felületén szénlerakódást mutattak ki az etanol adszorpciója után [48]. Ugyancsak Pt(111) felületén Lee és munkatársai [26] XPS mérésekkel kimutatták, hogy a 100 K-en létrehozott adszorbeált etanol rétegben a hőmérséklet emelése felületi reakciókat indukál. 200 K felett a felületen lévő etanol egy része metastabil acetil köztitermékké dehidrogéneződik, ami 250 K felett dekarbonileződéssel metil csoportokra és CO_a formákra bomlik. A továbbiakban 270 K felett a metil csoportok egy része metánná hidrogéneződve a gáztérbe távozik, míg a maradék további dehidrogéneződést szenved.

Többféle oxidon, mint pl. TiO_2-on [44], CeO_2-on [27,45] és Al_2O_3-on [42] is megfigyelték, hogy az etanol a hidroxil csoportjának disszociációja következtében kötődik meg a felületen. Ekkor a leszakadó proton a felületi rácsoxigénhez vándorol, miközben az etoxi csoportok a felületi kationokhoz kötődnek. Az etoxi képződése azonban látszólag ellentmond a C-O és O-H kötések erősségéből (338,7 kJ mol^{-1} illetve 471,0 kJ mol^{-1}) levonható következtetésnek, amely szerint a kisebb kötési energiával rendelkező C-O kötés felhasadása energetikailag kedvezőbb lenne. Az O-H kötés szakadása azonban sztérikus és elektrosztatikus okokra vezethető vissza. Az alkoholok ionos jellegű felületekre, mint pl. az oxidokra történő adszorpciójakor a hidroxil-csoport és a felület kationjai és anionjai között dipol-indukált dipol kölcsönhatás lép fel, ami gyengíti az alkohol O-H kötésének erősségét, és kedvezményezetté teszi annak szakadását [27]. Korábban főként a metanol különböző oxidokon való adszorpcióját

tanulmányozva spektroszkópiai módszerekkel kimutatták, hogy a fent leírt módon keletkező alkoxidok többféleképp kapcsolódhatnak a felülethez, melynek következtében mono-, bi- és tridentát formák alakulnak ki [27,49-52]. Hussein és munkatársai infravörös spektroszkópiával vizsgálták az etanol adszorpciójakor kialakuló felületi formákat [53]. Megállapították, hogy az etoxi csoportok mellett TiO_2-on 1380 cm^{-1}-nél és 1270 cm^{-1}-nél jelentkező elnyelési sávok a molekuláris formában kötött etanolhoz tartoznak. A 1270 cm^{-1}-es sáv szerintük a Ti^{4+} Lewis-savcentrumokhoz erősen kötött etanolnak tulajdonítható:

$$C_2H_5OH + M_{(s)} \rightarrow C_2H_5O \cdots M_{(s)}^{\overset{H}{|}} \quad \text{ahol } M = Ti^{4+} \qquad (4)$$

Az etanol szobahőmérsékletű adszorpciója után felvett infravörös spektrumokon tehát a tiszta hordozón és a hordozós nemesfém katalizátorokon is molekulárisan kötött etanolt és alkoxid csoportokat mutattunk ki. Emellett a hordozós nemesfémeken 3400 cm^{-1} felett észlelt széles sávok arra utalnak, hogy az etanolnak olyan formája is jelen volt a felületen, ami a hordozó oxid felületi OH csoportjához hidrogénhídkötéssel kapcsolódott. Az irodalmi adatok alapján az 1200 cm^{-1} alatti sávokat etoxi formákhoz rendeltük [27]. Az 1120 cm^{-1} körüli sávot monodentát formaként azonosítottuk, mely a hordozó egy magányos felületi kationjához koordinálódik. A bidentát, azaz a szomszédos kationnal is kötést létesítő etoxi elnyelési sávját 1070 cm^{-1}-nél észleltük a spektrumainkon. Mindezen felületi formák stabilitása a hőmérséklettől függően változott, mégpedig a hőmérséklet növelésével a hozzájuk rendelhető elnyelési sávok intenzitása csökkent. Jelenlétüket Al_2O_3-on 673 K-ig, hordozós nemesfémeken 573 K-ig észleltük.

A különböző oxidhordozós platina katalizátorokra adszorbeáltatott etanol IR spektrumai szerint mindegyik felületen szinte ugyanazok a felületi formák voltak jelen, különbségeket a hozzájuk tartozó elnyelési sávok helyében és intenzitásában találtunk, ami egyértelműen a hordozó oxid anyagi minőségéhez köthető. A hidrogénhídkötéssel adszorbeálódó etanolt csak Pt/Al_2O_3-on és Pt/TiO_2-on észleltük, amely az Al_2O_3 hordozós mintán stabilisabbnak bizonyult a minta hőmérsékletének emelése során. Ezt a felületi formát Pt/CeO_2-on nem mutattuk ki, aminek oka a felületi OH csoportok kis mennyisége, amit a katalizátor előkezelése idézett elő. A káliummal módosított Pt/Al_2O_3 katalizátorokra adszorbeáltatott etanol spektrumain a tiszta Pt/Al_2O_3-hoz

képest a molekuláris etanolhoz valamint az etoxi csoportokhoz rendelhető sávok esetében nem észleltünk számottevő eltéréseket.

A molekulárisan adszorbeált etanol valamint az etoxik elnyelési sávjai mellett más felületi formák jelenlétét is tapasztaltuk, amelyek létrejötte felületi reakcióknak köszönhető. E reakciók elsődlegesen az adszorbeált etanolt érintik, ám később az egyes reakciók termékei egyéb felületi folyamatok során további kölcsönhatásba léphetnek egymással. Ilyen felületi reakciók eredményeként láthattunk a spektrumainkon többek között adszorbeált szén-monoxidra, illetve felületi acetát csoportokra jellemző sávokat. A Pt/CeO_2-on és a Pt/TiO_2-on emellett az 1635 cm^{-1}-nél jelentkező sávot adszorbeált krotonaldehid ν(C=O) rezgéseinek tulajdonítottuk, amelynek képződését az acetaldehid β-aldolizációs reakciójával magyarázhatjuk [54]. Az 1686 cm^{-1}-nél jelentkező sáv alapján Pt/Al_2O_3 felületén a hidrogénhídkötéssel kapcsolódó, valamint a Lewis-centrumokhoz koordinálódó molekuláris etanol, illetve a mono- és bidentát etoxi formák mellett az etanol dehidrogéneződésével keletkező adszorbeált acetaldehid is kimutatható volt. Ezzel ellentétben a TiO_2 és CeO_2 hordozós platinán adszorbeált etanol spektrumain nem észleltünk az acetaldehidre jellemző sávokat, ám a gáztérbe deszorbeálódó termékek analízise során Pt/TiO_2 esetében nagyobb mennyiségű acetaldehid volt kimutatható, mint Pt/Al_2O_3-on, a CeO_2 hordozós katalizátor esetében pedig még a gáztérben is csak kis mennyiségben volt jelen ez a termék. Ez azt jelenti tehát, hogy az acetaldehid képződése igen kedvezményezett a TiO_2 hordozós platina katalizátoron, ám nem kötődik meg a felületen, hanem nagyobb része azonnal eltávozik onnan, a maradék pedig további átalakuláson mehet keresztül. Eredményeinket és következtetéseinket a Rh/TiO_2-on végzett hasonló vizsgálatok is megerősítették [44].

A szén-monoxid platina egykristályon és hordozós platina katalizátorokon történő adszorpciója korábban számos kutató érdeklődését felkeltette, mivel a szén-monoxid sok olyan reakcióban részt vesz, amelynek a platina aktív katalizátora. Míg a tiszta CO gáz hordozós nemesfém katalizátorokra történő adszorpciója során 2050 cm^{-1} feletti elnyelési sávok jelzik a CO_a forma létrejöttét, addig szenet, hidrogént és oxigént tartalmazó vegyületek adszorpciójakor lényegesen alacsonyabb hullámszámoknál (2040-2000 cm^{-1}) észlelnek elnyelést. Rh/Al_2O_3 felületére adszorbeáltatott H_2 és CO_2 közötti kölcsönhatás IR spektroszkópiás vizsgálatával korábban kimutatták, hogy a keletkező CO mellé egy, a fémhez kapcsolódó hidrogén is kötődik, fém-karbonilhidridet képezve [55]. A legtöbb, szén-monoxiddal és platinával kapcsolatos publikációban csak egy sávról találunk leírást a 2100-2000 cm^{-1} tartományban, amelyet

lineárisan adszorbeálódó szén-monoxidhoz rendeltek. Ez a forma egy olyan platina atomhoz koordinálódó szén-monoxidot takar, amit csak más platina atomok vesznek körül. Megállapították továbbá, hogy ennek a sávnak a helye függ a felületi borítottságtól [56] és a fém redukáltságának mértékétől [57]. Egy másik elmélet szerint a C-O vegyértékrezgés frekvenciája a felületi borítottság széles tartományában állandó [58-60]. Néhány esetben a 2100-2000 cm^{-1}-es tartományban más sávokat is észleltek, amelyeket a katalizátor felületén lévő fémszigetek szélein és sarkain található platina atomokhoz koordinálódó szén-monoxidhoz rendeltek [61].

Mindezen adatok alapján az oxidhordozós nemesfémekre szobahőmérsékleten adszorbeáltatott etanol IR spektrumain a 2000 cm^{-1} felett jelentkező sávot CO_a felületi formaként azonosítottuk, ami az adszorbeált etanol felületi reakciója során keletkezhetett. E reakciók lejátszódását jelentős mértékben befolyásolta a hőmérséklet, mivel az adszorbeált szén-monoxid sávjának helye és intenzitása a hőmérséklet függvényében változott (3.B ábra). A 300 K-en Al_2O_3 hordozós nemesfémeken felvett spektrumokon a CO sávja kis intenzitással jelent meg, tehát ez a felületi forma csak kis mennyiségben képződött. A hőmérséklet 473 K-ig való emelésének hatására bekövetkező intenzitás növekedést azzal magyarázhatjuk, hogy a magasabb hőmérséklet kedvezett a CO_a-ot eredményező reakció lejátszódásának. 473 K felett azonban a CO deszorpciója vagy továbbalakulása is jelentőssé válik, mivel a CO elnyelési sávját egyre csökkenő intenzitással alacsonyabb hullámszámnál észleltük. Mindezt annak tulajdoníthatjuk, hogy magasabb hőmérsékleten egyre kisebb azoknak a formáknak a felületi koncentrációja, melyekből a szén-monoxid képződhetett. Hasonló megállapításokat tehetünk a különböző oxidhordozós platina katalizátorokon adszorbeált etanol IR spektrumai alapján is.

A káliummal módosított Pt/Al_2O_3 esetében a szén-monoxid elnyelési sávjának helyében és intenzitásában már megmutatkozott a kálium hatása, lévén, hogy e sáv már szobahőmérsékleten annál magasabb hullámszámnál jelent meg a tiszta Pt/Al_2O_3-on tapasztaltakhoz képest, minél nagyobb volt az alkálifém mennyisége a katalizátor összetételében.

Derrouiche és munkatársai kutatásaik során megállapították, hogy a kálium jelenléte jelentős mértékben hatott a szén-monoxid hordozós platina felületére történő adszorpciójára, mivel a lineárisan kötődő szén-monoxid a módosított katalizátoron lényegesen alacsonyabb hullámszámnál jelent meg (2050 cm^{-1}), mint tiszta Pt/Al_2O_3-on (2074 cm^{-1}). Emellett egy új formát is kimutattak 1763 cm^{-1} hullámszámnál, amelyet a

kálium részecskékkel kölcsönhatásba lépő háromszorosan koordinálódó szén-monoxidként azonosítottak [62]. Ennek alapján tehát a spektrumainkon 373 és 473 K között 1760 cm^{-1}-nél megjelenő gyenge sávot a fent említett formához rendelhetjük.

Mindezek ismeretében tehát meglepő, hogy vizsgálataink során a káliummal módosított katalizátor esetében a CO_a sávot a tiszta Pt/Al_2O_3-on tapasztaltakhoz képest magasabb hullámszámnál észleltük. Abból a feltételezésből kiindulva, miszerint a Pt/Al_2O_3 felületén szobahőmérsékleten 2014 cm^{-1}-nél jelentkező sáv platina-karbonilhidrid képződésének köszönhető, a kálium hatását e forma képződésének gátlásával magyarázhatjuk, aminek következménye a szén-monoxid sávjának magasabb hullámszámokon való megjelenése. A CO_a sáv helyének a felfűtés következtétben bekövetkező változására a későbbiekben térünk ki.

Az etanol a különböző összetételű katalizátorok felületére adszorbeálódva olyan átalakulásokon megy át, melyek során az egyes felületi formák különböző kémiai környezetbe kerülnek. Ennek következtében az adott felületi forma más-más kölcsönhatást létesít környezetével, és ezáltal eltérő hullámszámoknál jelenik meg az IR spektrumokon. A szén-monoxid elnyelési sávjának helyét azonban nemcsak a kémiai környezet határozza meg, hanem jelentős szerepet tölt be a fémrészecske mérete is, amelyhez a szén-monoxid koordinálódik. Greenler és munkatársai a CO hordozós platinán való adszorpciójának tanulmányozásakor azt találták, hogy ha a fémrészecskék mérete kicsi, akkor a szén-monoxid nagyobb gyakorisággal tud a fémrészecske éleihez és sarkaihoz koordinálódni, míg nagyobb méret esetén a teraszokon is megkötődhet [63]. Ennek megfelelően a 2081, 2070 és 2063 cm^{-1}-nél jelentkező sávokat rendre a teraszokon, éleken és sarkakon megkötődött szén-monoxidokhoz rendelték.

Az etanol és a víz Pt/Al_2O_3, Pt/ZrO_2 és $Pt/(75\%Al_2O_3+25\%ZrO_2)$ katalizátorokon végzett reakciója során a DRIFTS méréseink szerint minden esetben hasonló felületi formák képződtek a felületen, ám elnyelési sávjaiknak helye és intenzitása a katalizátor összetételétől függően módosult. Az adszorbeált szén-monoxid sávjának tekintetében a tiszta és a 25% ZrO_2-ot tartalmazó hordozós platina katalizátor közel azonos sajátságokat mutattak, ám a Pt/ZrO_2 ettől némileg eltérő eredményeket szolgáltatott.

A katalizátorok diszperzitásának meghatározásával közvetett információt nyerhetünk a felületen elhelyezkedő fémrészecskék méretéről, ugyanis minél nagyobb a diszperzitás értéke, annál kisebb a részecske mérete. Esetünkben tehát a diszperzitás adatokból arra következtethetünk, hogy a platinarészecskék mérete Pt/ZrO_2 >

$Pt/(75\%Al_2O_3+25\%ZrO_2)$ > Pt/Al_2O_3 sorrendben csökken (1. táblázat). Mindezek alapján azt várhatjuk, hogy Pt/Al_2O_3-on csak éleken és sarkakon adszorbeálódott szén-monoxid fordul elő, a vegyes oxidhordozós mintán emellett megjelennek a teraszokhoz koordinálódott formák is, míg Pt/ZrO_2-on ez utóbbi forma fordul elő legnagyobb gyakorisággal. Az etanol és a víz reakciójában tehát a 2050-2040 cm^{-1} tartományban elhelyezkedő sávokat éleken és sarkakon adszorbeált szén-monoxidként azonosítottuk Pt/Al_2O_3-on és $Pt/(75\%Al_2O_3+25\%ZrO_2)$-on (35. ábra). Greenler és munkatársai szerint az éleken és a sarkokon kötött szén-monoxid elnyelési sávjai között kb. 10-20 cm^{-1} hullámszámnyi eltérés tapasztalható, ami kimutatható az általunk regisztrált spektrumokon is [63].

A vegyes oxidhordozós katalizátor esetében a CO_a sávján magasabb hullámszámon (2058 cm^{-1}) egy vállat is megfigyeltünk, amelyet a teraszokon megkötődött szén-monoxidhoz rendeltünk. Mivel ennek a katalizátornak a felületén közepes méretű platinarészecskék helyezkednek el, nem várható, hogy e forma nagyobb mennyiségben van jelen, ami magyarázatul szolgálhat a váll megjelenésére.

A kis diszperzitás, azaz a nagy részecskeméret alapján Pt/ZrO_2-on a magasabb hullámszámnál megjelenő, teraszokon kötött szén-monoxidok sávjainak megjelenését várnánk, ám spektrumainkon 2054 cm^{-1}-nél találunk elnyelést (35. ábra), amit korábban az éleken és sarkakon adszorbeált szén-monoxidhoz rendeltünk. Ezt a látszólagos ellentmondást azzal magyarázhatjuk, hogy a ZrO_2 hordozó dekorációs mechanizmus következtében elfedi a platina részecskék felületének egy részét, megnövelve az éleken és sarkakon elhelyezkedő platina atomok gyakoriságát.

Ugyanezen spektrumokon a szén-monoxid sávok intenzitásának időbeni csökkenését is megfigyelhetjük mindegyik minta esetében, azonban más-más mértékben. Ennek magyarázatához O'Connor és munkatársai eredményeiből indulhatunk ki, akik a metán szén-dioxiddal történő reformálását vizsgálták Pt/ZrO_2-on [64]. Eredményeik szerint a szén-dioxid disszociációjában fontos szerepet játszanak a ZrO_2 oxigén hiányhelyei, melyeket a CO_2-ból származó oxigének töltenek fel. E hiányhelyek O'Connor és munkatársai szerint főként a fém/hordozó határfelület közelében helyezkednek el. Ezen megállapítások alapján tehát feltételezhetjük, hogy a ZrO_2 felületén előforduló oxigénhiányos helyeket az adszorbeált szén-monoxid a felületre simulva oxigénjével eltakarja, így láthatatlanná válik az IR számára. Ezt a folyamatot spektrumainkon intenzitáscsökkenésként észleljük.

Az adszorbeált CO képződése mellett 373 K-en olyan felületi reakciók is lejátszódtak, amelyek eredményei az 1575 és 1474-1458 cm^{-1}-nél megjelenő elnyelési sávok. Ezeket Rachmady és Vannice eredményeiből kiindulva azonosítottuk, akik az etanol Pt/TiO_2-ra történő adszorpcióját követően 1550 és 1442 cm^{-1}-nél felületi acetát csoportok $\nu_a(OCO)$ és $\nu_s(OCO)$ rezgéseit azonosították [33], ám mások hasonló hullámszámnál tapasztalták mások is [65,66] az ecetsav adszorpcióját követően Pt/CeO_2-on létrejövő acetát csoportok helyét is. Az acetát csoportok mennyisége az általunk vizsgált Al_2O_3 hordozós nemesfém katalizátorokon minden esetben, az 1547 cm^{-1}-es sáv integrált abszorbanciái alapján, 573 K-en maximumot mutatott a katalizátorok felületén a nemesfém fajtájától függetlenül (3.A ábra). Ezzel ellentétben a CO_a képződését nagymértékben befolyásolta a fém anyagi minősége (3.B. ábra). Az acetátok és a fém közötti kölcsönhatás vizsgálatáról szóló korábbi kutatások szerint az acetátok a fémek felületén csak alacsony hőmérsékleten stabilisak, így a platina felületén csak 450 K-ig vannak jelen [67]. Mindebből arra következtethetünk, hogy a felületi acetát csoportok a hordozón helyezkednek el, mivel az minden minta esetében ugyanaz, míg az etanol szén-monoxiddá történő bomlásának centruma a fémen található. Hasonló megállapítást találunk az ecetsav különböző vas katalizátorokon vizsgált redukciójáról szóló publikációban [68], továbbá ezt a feltevést Mattos és munkatársai is igazolták [69]. 573 K felett az acetát sávok intenzitásában bekövetkező csökkenés azt mutatja, hogy ezek a csoportok mind kisebb koncentrációban vannak jelen a katalizátorok felületén, vagyis e hőmérséklet felett stabilitásuk egyre csökken.

Kálium jelenlétében az adszorbeált etanol IR spektrumain ugyanolyan felületi csoportokat azonosítottunk, mint a tiszta Pt/Al_2O_3 esetében, ám ezek helye és intenzitása némileg módosult. Az adszorbeált szén-monoxid elnyelési sávjai mellett, amit már korábban tárgyaltunk, jelentősebb változást a felületi acetát csoportok esetében tapasztalhattunk, mivel az 1575 és 1490 cm^{-1} körül jelentkező sávok kálium jelenlétében hamarabb eltűntek a spektrumról, ami arra utal, hogy ez esetben az acetátok kevésbé stabilisak.

A hordozós nemesfémeken adszorbeált, majd vízzel kezelt etanol réteg spektrumain ugyanazon felületi formákat azonosítottuk, mint vákuumban. Mivel az 1074 cm^{-1}-nél megjelenő, etoxi csoportokhoz rendelt sávok még 673 K-en is megtalálhatóak voltak a spektrumon, míg a vákuumban tartott mintánál már 623 K-en eltűntek, megállapíthatjuk, hogy a víz megnövelte e csoportok stabilitását. Az etoxi formák mellett a víz jelenléte az acetát csoportokra is hatással volt. Az etanol

szobahőmérsékletű adszorpcióját követően víz hatására már 300 K-en, igen alacsony intenzitással ugyan, de megjelentek az acetátokhoz rendelhető 1574 és 1455 cm^{-1}es elnyelési sávok, míg a vákuumban kezelt adszorbeált etanol rétegben csak 373 K-en indult be e csoportok képződése (2.B ábra).

5.1.2. A TPD vizsgálatok eredményei

A tiszta Al_2O_3-ra adszorbeáltatott etanol hőmérséklet programozott deszorpciója és reakciója során a felületen megkötődött etanolnak csak kisebb hányada távozott molekuláris formában, míg nagyobb része felületi reakciók következtében átalakult. A nagymértékű etilénképződés azt mutatja, hogy a tiszta hordozóra adszorbeáltatott etanol bomlásakor főként annak dehidratáló tulajdonsága érvényesült. Ám az etilén mellett kimutatható kisebb mennyiségű acetaldehid, valamint szén-dioxid és metán képződése más felületi reakciókra is utal. Az alacsonyabb hőmérséklet-tartományban hasonló termékeloszlást tapasztaltunk a hordozós nemesfém katalizátorokon is, azonban a mennyiségükben való eltérés a felületi reakciók különböző mértékű lejátszódását mutatja. Az Al_2O_3-ra adszorbeáltatott etanol hőmérséklet programozott deszorpciós vizsgálatai során Cordi és Falconer ugyanezen termékek képződését tapasztalta [31]. Az acetaldehid jelenlétét az etanol dehidrogéneződésével, a metán és a szén-dioxid jelenlétét pedig Sheng és munkatársai az acetaldehid további bomlásával magyarázták [30]. Ebből kiindulva az IR spektrumaink és a TPD méréseink alapján megállapíthatjuk, hogy a TPD során alacsony hőmérsékleten, átalakulás nélkül távozó etanol a felülethez hidrogén-híd kötéssel koordinálódó etanol egy részének deszorpciójához köthető, másik részéből pedig dehidrogéneződés útján acetaldehid képződik.

Míg a tiszta hordozón a felületi reakciók 650 K-ig lejátszódtak, addig a hordozós nemesfém katalizátorok esetében tapasztalt magasabb hőmérsékletű deszorpció arra utal, hogy ezeken a katalizátorokon jelen van egy olyan, nagy stabilitással rendelkező felületi forma, ami csak 650 K felett bomlik el. A 6. ábrán a CO_2 képződés példájával szemléltettük, hogy a második deszorpciós csúcs helye a nemesfém anyagi minőségétől függően változott, tehát e formának a stabilitását a katalizátor összetétele is nagymértékben befolyásolja. Az Al_2O_3 hordozós nemesfémeken adszorbeált etanol IR spektrumain láthattuk, hogy a felületi acetát csoportok minden mintán jelen vannak, és mennyiségük függ a nemesfém anyagi minőségétől. Cordi és Falconner szerint [31] a

felületen megkötődött ecetsav bomlása csak 600 K felett kezdődik, melynek során az ecetsav szén-szén kötésének felhasadása következtében CO illetve CO_2 képződik az α-szénatomokból, a β-szénatomok egy része pedig metil csoportként a felületen marad, majd metánná hidrogéneződik. Hasonló termékképződést tapasztalt Rachmady és Vannice is az ecetsav Pt/η-Al_2O_3-on történő bontása során [70]. Mindezek alapján kijelenthetjük, hogy az etanol hőmérséklet programozott deszorpciója során 650 K körül keletkező CO_2 és CH_4 a felületi acetát csoportok bomlásának terméke, amelyek stabilitása az alkalmazott fémtől függően változik. Mivel az Al_2O_3 hordozós katalizátorok közül a CO_2 képződésének maximum hőmérséklete Pt/Al_2O_3-on volt a legmagasabb (6. ábra), megállapíthatjuk, hogy az acetát csoportok stabilitása ezen a mintán a legnagyobb.

A víz hatása a hőmérséklet programozott deszorpciós kísérletekben is megmutatkozott. Tiszta hordozón végzett kísérletben a korábbiakkal ellentétben etanol és acetaldehid alig volt kimutatható a gáztérben, miközben az etilén mennyisége megnőtt. Ez azt jelenti, hogy az Al_2O_3 felületén jóval kisebb mennyiségben volt jelen molekuláris etanol mint víz jelenléte nélkül. A víz tehát kedvezőbb feltételeket biztosít az etanol felületi reakciói számára.

Az adszorbeált etanol hőmérséklet programozott deszorpcióját alacsony hőmérsékleten a kálium nem befolyásolta jelentősen, eltérést csak a 39-es tömegszám jelében tapasztaltunk, amit a kis mennyiségű C_3-C_4 szénhidrogének mellett a kálium deszorpciójához rendelhetnénk. Korábbi vizsgálatok során azonban mások azt találták, hogy a kálium már 600 K alatt eltávozott a platina egykristály felületéről 0,7 ML felületi borítottságnál [71]. Megfigyelték továbbá azt is, hogy a szén-monoxid 0,25 ML K/Pt(111) felületre történő adszorpciója után a CO és a kálium 530-560 K hőmérséklet-tartományban deszorbeálódott. Ezekből az ismeretekből kiindulva tehát bizonyosak lehetünk abban, hogy a 0,4% káliumtartalommal rendelkező Pt/Al_2O_3 felületéről 520 K felett deszorbeálódott a kálium. Ebből kiindulva magyarázhatjuk káliummal adalékolt Pt/Al_2O_3 esetében a CO_a sávok eltolódását magasabb hőmérsékleten. A 22. ábrán látható, hogy 423 K felett a hőmérséklet növelésével a szén-monoxid sáv intenzitása csökken és magasabb hullámszám felé tolódik el. Ez ellentmond a tiszta felületen adszorbeálódó CO esetében tapasztaltaknak, ahol az intenzitás csökkenésével egyidejűleg a sáv alacsonyabb hullámszámra tolódott el. A szén-monoxid sávjának magas hőmérsékleten tapasztalt eltolódásának okát abban kereshetjük, a felület káliummal való borítottságának csökkenése következtében az alkálifém egyre kisebb

hatást tud kifejteni az adszorbeált szén-monoxidra, így elnyelési sávjai magasabb hullámszámok felé tolódnak el.

Az adszorbeált etanol hőmérséklet programozott deszorpcióját magasabb hőmérsékleteken a kálium már jelentősebb mértékben befolyásolta, amit a szén-dioxid példáján mutattunk be (24. ábra). A korábbi megállapításainkból kiindulva, mely szerint a hordozós nemesfémeken tapasztalt második deszorpciós szakasz az acetát csoportok bomlásának következménye, kijelenthetjük, hogy a katalizátor káliumtartalmával arányosan csökken az acetát csoportok stabilitása, és mindezek alapján azt is feltételezhetjük, hogy a kálium 600 K alatt csak a platináról deszorbeálódott, a hordozóról nem.

Az adszorbeált etanol réteg vákuumban való felfűtése során az etanol 423 K-en deszorbeálódott mindegyik oxidhordozós platina katalizátorról, amelynek eredetét a felületen hidrogénhídkötéssel kötődő etanolhoz rendelhetjük. E forma jelenlétével hozhatjuk összefüggésbe a TPD kísérletek során detektált etanol, etilén, illetve a dehidrogéneződéssel keletkező acetaldehid és a hidrogén jelenlétét is. A Pt/Al_2O_3 és Pt/TiO_2-hoz képest a CeO_2 hordozós platina katalizátor felületéről jelentősen kisebb mértékű termékdeszorpciót azzal magyarázhatjuk, hogy e katalizátor felületén jóval kevesebb hidrogénhídkötéssel adszorbeálódó etanol volt jelen. Abból kiindulva, hogy az acetaldehid képződésének maximuma az etanol deszorpciójához képest magasabb hőmérsékleten, 473 K-en jelentkezett és e hőmérséklet felett a hidrogén mennyisége tovább nőtt a gáztérben, arra következethetünk, hogy a hidrogén forrása 473 K-ig a molekulárisan adszorbeált etanol dehidrogéneződése, majd ennél magasabb hőmérsékleten a többi felületi forma bomlása. A Pt/CeO_2 katalizátor felületéről kis mennyiségű acetaldehid lépett a gáztérbe 500 K alatt, a metán deszorpciója pedig 423 K-en érte el a maximumot. Mindebből arra következtethetünk, hogy az acetaldehid további bomlást szenvedett, amit alátámaszt az a tény, hogy a Pt/CeO_2 felületéről deszorbeálódó szén-monoxid gázfázisbeli koncentrációjában 423 K felett tapasztalunk növekedést.

5.2. Az etanol katalitikus reakciói

Az etanol katalitikus bontásakor az Al_2O_3 hordozón az etanol dehidratálódása volt szinte az egyetlen reakcióút. A nemesfém tartalmú katalizátorokon az első

percekben az etilénképződés mellett lehetőség nyílt más reakciók lejátszódására is, azonban rövid időn belül a hordozó hatása érvényesült. Mivel az etanol dehidratációja a hordozóhoz köthető [72], arra következtethetünk, hogy a reakció kezdetén még érvényesülni tudott a nemesfémek katalitikus hatása, ám ezek a centrumok hamar lemérgeződtek, és ez után már csak az Al_2O_3 sajátsága volt meghatározó. Az etanol és a víz reakciója során a tiszta hordozón ugyancsak az etilénképződés dominált, ám a reakció első perceiben, ha kis mértékben is, de egyéb reakciók is lejátszódhattak. Mindebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy, az etanolból történő hidrogén előállításához elengedhetetlen a víz jelenléte, mint ahogyan azt az (1) egyenlet is leírja, mivel a víz mint reaktáns vesz részt a folyamatban.

A katalitikus reakció során képződött hidrogén és szén-dioxid szelektivitásának időbeni csökkenését és az etilén szelektivitásának időbeni növekedését mind az etanol bontása, mind az etanol és a víz különböző mólarányú reakciója során megfigyelhettük, ám ennek mértékét jelentősen befolyásolta a kiindulási komponensek egymáshoz viszonyított mennyisége, a katalizátor fémtartalma és a reakció hőmérséklete. A hidrogén és a CO_2 szelektivitásának időbeli változását megfigyelve láthattuk, hogy az etanol bontásakor és az 1:3 mólarányban reagáló etanol és víz reakciójakor nagy, az 1:9 arány esetén kisebb mértékű csökkenés következett be, ugyanakkor az etilén szelektivitása ugyanilyen mértékben megnőtt (8., 10. és 12. ábra). Ezek a változások leginkább a Pt/Al_2O_3-ra voltak jellemzőek, legkevésbé pedig a Ru/Al_2O_3-on végrehajtott reakciókban mutatkoztak meg. Mivel ez idő alatt az etanol konverziója nem változott jelentősen, ezért nem beszélhetünk a katalizátor dezaktiválódásáról, hanem a katalizátor felületén olyan változások lejátszódását kell feltételeznünk, melyek gátolják a hidrogén és szén-dioxid képződését, viszont elősegítik az etilén termelését. Mindezt a hidrogén képződéséhez szükséges aktív centrumok fokozatos lemérgeződésével magyarázhatjuk, ám ennek mértéke függ a katalizátor összetételétől.

Számos publikációban találunk feljegyzéseket arról, hogy az oxidhordozós nemesfém katalizátorok felületén széntartalmú anyagok reakciója során szén rakódhat a katalizátorra, lemérgezve annak aktív centrumait [73]. Az etanol és a víz reakciójával kapcsolatban termodinamikai számításokkal igazolták azt is, hogy az 1-nél kisebb víz/etanol mólarány kedvez leginkább a felületi szén képződésének [19]. A katalitikus reakció után végzett felületi szénmeghatározás eredményeként megállapíthatjuk, hogy a felületi széntartalmú anyag keletkezését a katalizátor anyagi minősége is jelentősen befolyásolja (13. ábra, 9. táblázat), mivel ugyanazon reakció után különböző

mennyiségű szenet távolítottunk el katalizátoraink felületéről. A legtöbb széntartalmú anyagot a hordozós platina esetében detektáltuk, az Ir/Al_2O_3 és a Pd/Al_2O_3 felületén valamivel kevesebbet, míg a ruténium tartalmú mintán jóval kisebb mennyiséget mutattunk ki. Ha összehasonlítjuk a hidrogén szelektivitásának értékeit a katalitikus reakció állandó aktivitású szakaszában, azt tapasztaljuk, hogy a hidrogén szelektivitása a fent említett sorrenddel ellentétesen növekszik. Ez azt jelenti tehát, hogy a katalizátor felületén elhelyezkedő széntartalmú anyag meggátolja a hidrogén képződését az etanol és a víz reakciója során.

A felületi széntartalmú anyag eredete, amely meggátolja a kívánt reakció lejátszódását, többféle is lehet. Irodalmi adatok szerint az etanol dehidratálódásakor képződő etilén polimerizálódhat és szénlerakódásként a katalizátor felületéhez tapadhat, így akadályozva az aktív centrumok hozzáférhetőségét [13]. Az etilén polimerizációja mellett a felületen lévő széntartalmú anyag olyan felületi formától is származhat, ami a katalitikus folyamat során képződik. Az IR spektroszkópiás vizsgálatokkal kimutattuk, hogy az Al_2O_3 hordozós nemesfém katalizátorok felületén felületi acetát csoportok találhatók, amelyek mennyisége Ru/Al_2O_3-on a legkisebb (3.A ábra), ám Pt/Al_2O_3-on a legstabilisabbak (6. ábra). Feltételezhetjük tehát, hogy a felületi acetát csoportok felelősek a hidrogén képződésében bekövetkező jelentős csökkenésért. Korábbi feltételezéseink szerint az acetát csoportok a hordozón helyezkednek el, míg a hidrogén képződésének centrumát a fémhez köthetjük. Az acetát csoportok gátló hatását úgy képzeljük el, hogy a hordozó felületéről a fém köré diffundálnak, leblokkolva így a fém és a hordozó közötti határfelületet, gátolva az anyagtranszportot a fém és a hordozó között, ezért a továbbiakban a hordozó dehidratáló tulajdonsága mindinkább érvényesülni tud. Ebből is látszik, hogy a katalitikus folyamat útját a fém és a hordozóként alkalmazott oxid együttes hatása határozza meg.

Számos, az etanol gőzreformálásával foglalkozó publikációban olvashatunk arról, hogyan változik a termékösszetétel, ha ugyanazt a fémet más oxidra visszük fel. A hordozóként alkalmazott anyagnak a katalitikus folyamat útjára gyakorolt hatását bizonyítják az oxidhordozós platina katalizátorokon végzett kísérleteink is, amelyekben a hordozó anyagi minőségétől függően igen eltérő termékösszetételt kaptunk ugyanabban a reakcióban. Míg a Pt/Al_2O_3-on az etilénképződés vált a fő reakcióúttá, addig a TiO_2 hordozós katalizátoron főként az etanol dehidrogéneződése játszódott le (31. ábra). A CeO_2, a SiO_2 és a ZrO_2 hordozós platinán kevesebb etilén és acetaldehid

keletkezett, mivel ezek a minták inkább a metán, a szén-dioxid és a szén-monoxid képződését segítették elő.

A katalitikus vizsgálatok kimutatták, hogy Al_2O_3-on szinte bármely hőmérsékleten az etanol dehidratálódása a fő reakcióút. Ez a folyamat a hordozós platina katalizátor esetén csak az 500-1000 K tartományban fordul elő, ami azt bizonyítja, hogy a fém jelenléte elősegíti más reakciók lejátszódását is, visszaszorítva a hordozó hatását. Az Al_2O_3-on 400-700 K, majd a 800-1200 K tartományban, Pt/Al_2O_3-on pedig 400-700 K között tapasztalt acetaldehid képződés emellett azt is mutatja, hogy az etanol dehidrogéneződése is jelentős szerepet kap a katalitikus folyamat során, némileg visszaszorítva az etilén képződésének mértékét (17.B és 17.C ábra). Érdemes megfigyelnünk, hogy tiszta hordozón az acetaldehid képződése 1000 K-től csökken, miközben a hidrogéné nagymértékben növekszik, a hordozós platina katalizátoron pedig acetaldehid magas hőmérsékleten csak nagyon kis mennyiségben mutatható ki. Feltételezhetjük tehát, hogy Al_2O_3-on 1000 K-től egy olyan reakció vagy reakció sorozat indul el, mely során az acetaldehid elbomlik hidrogént és szén-monoxidot képezve. A magas hőmérsékleten keletkező harmadik fő termék, azaz a szén-dioxid és a primer termékek, mint a szén-monxid és a metán képződését az etanol reformálásához köthetjük. Ezen eredményeinket Fishtik és munkatársai később megerősítették [74]. Mindebből az következik tehát, hogy a magas szelektivitással képződő hidrogén két egymás mellett lejátszódó reakcióból származik.

Az etanol és víz különböző mólarányú reakciója eltérő termékösszetételt eredményezett. A hordozós nemesfémeknél is tapasztalhattuk, hogy a víztartalom növelésének hatása csak a termékek szelektivitásában mutatkozott meg (9.B, 11.B ábra). Minél kisebb volt az etanol és a víz aránya, annál nagyobb szelektivitással keletkezett hidrogén és szorult vissza az etilén képződése. Eredményeinket Garcia és Laborde kutatásai is alátámasztják [19], akik termodinamikai számításokkal bizonyították, hogy a vízfelesleg kedvez a hidrogén képződésének. A Pt/Al_2O_3-on külön végzett kísérletek ugyancsak megerősítik ezt a megállapítást (18. ábra). A víz jelenlétének hatása a reakció során a katalizátor felületén megkötődő széntartalmú anyag mennyiségében is megmutatkozott (21. ábra). A Pt/Al_2O_3 katalizátoron végzett etanolbontás, valamint az 1:3 és az 1:9 mólarányú etanol és víz elegyének reakciója utáni felületi szénmeghatározás eredménye azt mutatja, hogy a legtöbb széntartalmú anyag az etanol bontása során kötődik meg a katalizátor felületén, és mennyisége víz

jelenlétében csökken. Nyilvánvaló tehát, hogy minél nagyobb arányban juttatunk vizet a katalizátor felületére, annál kisebb lesz a felületi széntartalmú anyag mennyisége.

A 19. ábrán bemutatott termékszelektivitások jól szemléltetik a fémtartalom növelésének hatását az etanol és a víz reakciójára. Az etilén szelektivitásának időbeli változását összehasonlítva a különböző összetételű katalizátorokon ugyanolyan körülmények között végzett reakció során megállapíthatjuk, hogy a platina mennyiségének növelése visszaszorítja az etilén képződésének mértékét. Mindezt azzal magyarázhatjuk, hogy a nemesfém mennyiségének 0-ról 5%-ra való növelésével a katalizátor felületén több fémcentrumot hozunk létre, amelyek visszaszorítják a hordozó hatását, és lehetőséget biztosítanak más reakcióutak lejátszódásának. A katalizátor egységnyi felületén a fémcentrumok megnövelt számának köszönhetően lelassul a lemérgeződés folyamata is, amit a hidrogén és a szén-dioxid szelektivitásának időbeli változása szemléltet. Az 1%-os platinatartalmú katalizátoron tehát a hidrogén és a szén-dioxid szelektivitásában bekövetkező jelentős mértékű csökkenés a gőzreformálás kisszámú aktív centrumának korai blokkolódásának eredménye, míg a több fémet tartalmazó katalizátoron mindez csak fokozatosan játszódik le.

A reakció hőmérsékletének emelése ugyancsak jelentős hatást gyakorolt az etanol és a víz reakciójára. A hőmérséklet 723 K-ről 823 K-re történő emelésével jelentősen csökkent a hidrogén és a szén-dioxid képződésében bekövetkező változás és visszaszorult az etilénképződés mértéke, ám a lemérgeződés folyamata, még ha kisebb mértékben is, de továbbra is kihatott a reakcióra. A 923 K-es reakcióhőmérséklet azonban a 20.C ábrán szemléltetett eredmények szerint, igen kedvezően hatott a hidrogén képződésére, ahogyan azt a hőmérséklet folyamatos emelése közben végzett katalitikus reakciónál is tapasztaltuk (17.C ábra). Érdemes emellett megfigyelni azt is, hogy a termékelegy igen csekély mennyiségű etilént tartalmazott, és a termékek szelektivitása időben alig változott. Eredményeinkkel megegyezően a katalizátor fémtartalmának, a reakció hőmérsékletének, valamint az etanol és a víz arányának változtatása hasonló eredményeket szolgáltatott a Sahoo és munkatársai által Co/Al_2O_3-on végzett vizsgálatai során is [75].

Az IR spektroszkópiás mérésekkel kimutattuk, hogy - akárcsak a többi Al_2O_3 hordozós nemesfémekre - a Pt/Al_2O_3-ra történő etanol adszorpció során többek között felületi acetát csoportok jönnek létre, amelyek a többi felületi csoporttal ellentétben még magas hőmérsékleten is jelen vannak. Hőmérséklet programozott deszorpciós kísérletekkel igazoltuk nagymértékű stabilitásukat, mivel bomlásuk csak a 600 K feletti

hőmérséklet-tartományban kezdődött el. A Pt/Al_2O_3 felületére adszorbeáltatott etanol réteg felfűtésekor tapasztaltuk, hogy az acetátok e katalizátoron rendelkeznek a legnagyobb stabilitással. Feltételeztük továbbá, hogy az etanol és a víz nemesfémeken való reakciója során a hidrogén és a szén-dioxid képződésében tapasztalt csökkenés, illetve az etilénében bekövetkező növekedés a katalizátor felületén lévő széntartalmú anyag mérgező hatásának következménye, melynek eredete az etilén polimerizációjára valamint az acetát csoportok egyre nagyobb felületi koncentrációjára vezethető vissza. A Pt/Al_2O_3-on végzett részletesebb vizsgálatok eredményeivel immár bizonyítottnak tekinthetjük az acetát csoportok mérgező hatásával kapcsolatos feltételezéseinket. Ha a katalizátor felületére ugyanis időegység alatt kevesebb széntartalmú anyagot táplálunk, akkor csökkentjük a reakció során képződő felületi széntartalmú anyag, ezen belül az acetátok mennyiségét. Az ugyanolyan körülmények között, különböző fémtartalmú katalizátorokon végzett reakció során hasonló mennyiségű acetát csoport képződik, ám a felületen megnövelt fémcentrumok száma miatt mérgező hatásukat jóval kisebb mértékben tudják csak kifejteni. Mivel az acetátok magasabb hőmérsékleten kevésbé stabilisak, a magas hőmérsékleten végzett reakciók során képződésük már nem kedvezményezett, illetve a felületen jelen lévő acetátok elbomlanak, ezért mérgező hatásukat nem tudják kifejteni. Mindezt alátámasztja továbbá az is, hogy a 723 K-es reakció után 973 K-re fűtött és 20 percig e hőmérsékleten tartott katalizátoron megismételt 723 K-es reakció során hasonló termékeloszlást kaptunk, mint a friss katalizátorral végzett reakcióban, ugyanis az első reakcióban képződött acetát csoportok elbomlottak a magas hőmérsékleten, így a második reakció során csak azután tudták a mérgező hatásukat kifejteni, miután újraképződtek.

A Pt/Al_2O_3-on végzett katalitikus vizsgálatok során kapott termékösszetételt jelentős mértékben befolyásolta a kálium jelenléte, ugyanis az állandó aktivitású szakaszban magasabb szelektivitással képződött a hidrogén, a szén-dioxid és a metán is, mint tiszta Pt/Al_2O_3-on, emellett az etilén képződése visszaszorult. E termékek szelektivitása a kálium mennyiségével arányosan változott. Mindemellett azonban az etanol konverziója esetében kismértékű csökkenést tapasztalhattunk. Mivel az etanol dehidratációját az Al_2O_3 hordozó savas centrumai katalizálják, ezért nyilvánvaló, hogy az etilénképződés csökkenésének okát e centrumok lemérgeződésében kell keresnünk. A kálium elektrondonor sajátságaiból kiindulva felételezhetjük tehát, hogy az alkálifém lemérgezi a savas centrumokat [73], visszaszorítva így az etilén képződését, ami a továbbiakban a konverzió csökkenését idézi elő. A kálium jelenlétének hatására a

termékeloszlásban bekövetkező változást azzal magyarázhatjuk, hogy az alkálifém megnöveli a gőzreformálási reakció sebességét. Ezt a megállapításunkat Amenomiya és Pleizier kutatásaival támaszthatjuk alá [76], akik azt találták, hogy a $CO+H_2O$ reakció sebessége Al_2O_3-on fokozatosan nőtt a káliumadalék mennyiségével egészen addig, amíg a felületet az alkáli ionok be nem borították. Hasonló hatást tapasztaltak a szintén Al_2O_3-on végzett CO_2+H_2 reakcióban is.

Az etanol 723 K-en, káliummal módosított Pt/Al_2O_3 katalizátoron végzett gőzreformálásának DRIFTS módszerrel való követése során a reakció teljes időtartama alatt meglepően nagy intenzitású szén-monoxid sávokat találtunk. A reakció utáni héliumos öblítés hatására az acetátok és a szén-monoxid sávjainál tapasztalt intenzitáscsökkenésből arra következtethetünk, hogy e felületi formák képződésének sebessége a reakció alatt jóval nagyobb volt, mint azoké a reakcióké, amelyek során elbomlanak, vagy továbbalakulnak. Érdemes figyelembe venni azt is, hogy a szén-monoxid adszorpciója után a CO sávja 723 K-en már a héliumos öblítést követő első percben eltűnt a spektrumról, függetlenül attól, hogy szobahőmérsékleten vagy 723 K-en adszorbeálódott a felületre. Mindebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a reakció után kimutatott CO az acetátokból vagy más széntartalmú anyagokból képződött. A kálium jelenléte tehát a szén-monoxidra csak közvetve hatott.

Az $Al_2O_3+ZrO_2$ vegyeshordozós platina katalizátorokon végzett reakció termékei a hordozó összetételétől függően változtak. Minél nagyobb hányadát képezte a ZrO_2 a hordozónak az Al_2O_3-dal szemben, annál inkább visszaszorult a tiszta Pt/Al_2O_3-on tapasztalt etilénképződés mértéke, mivel a ZrO_2 mindinkább csökkentette a hordozó savasságát (34. ábra). A ZrO_2 mennyiségének növelésével tehát egyre nagyobb mértékben képződtek azok a termékek, amelyek a tiszta Pt/ZrO_2-on végzett etanol és víz reakció fő termékei, vagyis a H_2, CO_2, CH_4 (34. ábra). Hasonló eredményre jutottak mások is Ni/Al_2O_3 és $Ni/(Al_2O_3+ZrO_2)$ mintákon végzett etanol gőzreformálás során [77].

A DRIFTS spektrumok szerint e reakció alatt az acetát sávok intenzitása mindhárom minta esetében időben növekszik. Ez a hatás leginkább Pt/Al_2O_3-on figyelhető meg, legkisebb mértékben pedig Pt/ZrO_2-on. Mivel a vegyes oxidhordozós platina felületén valamivel kevesebb acetát csoport mutatható ki, mint Pt/Al_2O_3-on, feltételezhetjük, hogy a ZrO_2 csökkenti az Al_2O_3 hordozó felületét, visszaszorítva ezáltal az acetátok képződését. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a felületi acetát csoportok képződése kevésbé kedvezményezett a ZrO_2 hordozós katalizátoron,

illetve ezen a mintán sokkal gyorsabban elbomlanak, mint az Al_2O_3 hordozós platina esetében. Ezt Takanabe és munkatársai eredményeivel is alátámaszthatjuk, akik az ecetsav gőzreformálását vizsgálták Pt/ZrO_2-on [78], amelynek egyik fő terméke az ecetsav ketonizációja során képződő aceton. A 19. táblázatban bemutatott termékösszetétel szerint kis mennyiségben ugyan, de Pt/ZrO_2 esetében aceton is kimutatható a termékelegyben, ami esetünkben a felületi acetát csoportok Pt/ZrO_2 által jól katalizált ketonizációja során képződhetett.

5.3. Az etanol és a víz katalitikus reakciójának feltételezett mechanizmusa

A fent ismertetett eredményeink és az irodalmi adatok alapján az etanol katalitikus gőzreformálásának folyamatát az alábbi főbb lépésekkel írhatjuk le.

Az etanol oxidhordozós nemesfém katalizátorok felületén vagy molekuláris formában adszorbeálódik (4) [53], vagy az O-H kötés felszakadásának következtében etoxi formájában kötődik meg:

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5O_a + H_a \qquad (5)$$

Az etoxi csoportok átalakulása több irányban mehet végbe. További hidrogénvesztéssel acetaldehid keletkezhet, ami vagy a felületen marad, vagy pedig azonnal a gáztérbe távozik:

$$C_2H_5O_a \rightarrow C_2H_4O_a + H_a \qquad (6)$$

Az (5) illetve (6) reakciókban keletkező Ha a hordozó OH csoportjával lép kölcsönhatásba:

$$H_a + OH_s \rightarrow H_2O \qquad (7)$$

Más úton viszont az etoxi csoport etilénné alakulhat át:

$$C_2H_5O_a + H_a \rightarrow C_2H_4 + H_2O \qquad (8)$$

Az acetaldehid és az etilén képződése etanolból közvetlenül dehidrogéneződéssel (9) és dehidratálódással (10) is lejátszódhat. Ez utóbbi folyamatot az Al_2O_3 hordozó savas centrumai jó katalizálják:

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5O + H_2 \qquad (9)$$

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O \qquad (10)$$

Az etilén további polimerizációja felületi szénlerakódást eredményezhet.

Az acetaldehid a katalizátor felületén megkötődve további reakciókban vehet részt, például a felületre való megkötődés után metánná és szén-monoxiddá alakulhat át:

$$C_2H_4O_a \rightarrow CH_4 + CO \qquad (11)$$

Víz jelenlétében az acetaldehid bomlásakor képződött metán vízgáz reakcióban tovább reagálhat:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad (12)$$

A felületi acetát csoportok képződését az adszorbeált acetaldehid és a hordozó oxid felületi OH csoportjainak kölcsönhatásával magyarázhatjuk:

$$C_2H_4O_a + OH \rightarrow CH_3COO_a + H_2 \qquad (13)$$

Ha a felületi acetát csoportok stabilitását csökkentjük, akkor azok a következő egyenlet szerint alakulhatnak át:

$$CH_3COO_a \rightarrow CH_{3a} + CO_2 \qquad (14)$$

Az így képződött metil csoportok reakcióba léphetnek a hordozó felületi OH csoportjaival:

$$CH_{3a} + OH \rightarrow CO + 2H_2 \qquad (15)$$

vagy pedig víz jelenlétében:

$$2CH_{3a} + 2H_2O \rightarrow 2CO + 5H_2 \qquad (16)$$

A fenti reakciókban keletkezett szén-monoxid egy része víz jelenlétében a (2) egyenlettel bemutatott vízgáz reakcióban tovább alakulhat.

Az etanol és a víz Pt/TiO_2 és Pt/CeO_2 katalizátorokon végzett katalitikus reakciója során a fent említett termékeken kívül dietil-étert is kimutattunk a termékelegyben. Ennek képződését a következő egyenlet alapján feltételezhetjük:

$$2C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O \qquad (17)$$

A Pt/ZrO_2 katalizátorokon vizsgált gőzreformálás során a termékelegyben igen kis mennyiségben ugyan, de kimutatható volt az aceton jelenléte. Ennek képződését az acetátok bimolekuláris ketonizációjával magyarázhatjuk [78,79]:

$$2CH_3COO_a \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + O_a \qquad (18)$$

Az IR spektoszkópiás vizsgálatok kimutatták, hogy az acetaldehid β-aldolizációs reakciója során krotonaldehid képződik. A folyamat irodalmi adatok szerint a CeO_2 hordozós katalizátorokra jellemző [79,80]:

$$2C_2H_4O \rightarrow CH_3CH{=}CHCHO + H_2O \qquad (19)$$

Az etanol és a víz reakcióinak nagy részében a termékelegyben kis mennyiségű etán jelenlétét is kimutattuk, melynek képződését az alábbi reakciónak tulajdoníthatjuk:

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6 \qquad (20)$$

Néhány reakcióban nyomnyi mennyiségű benzol is keletkezett. Feltételezzük, hogy ez a termék a katalizátor felületén lerakódott C_xH_y csoportok összekapcsolódásával jött létre [81].

6. Összefoglalás

A hidrogént manapság az energiahordozók egyik legígéretesebb jelöltjének tartják egyrészt nagy energiasűrűségének köszönhetően, másrészt pedig azért, mert elégetésével nem keletkezik olyan anyag, ami a környezetünkre károsan hatna. Előállítására több módszer is ismert, ám a világ jelentős figyelmet fordít napjainkban a biomassza alapú energiatermelésre. Ennek egyik módja a biomassza fermentációjával keletkező bioetanol energetikai célokra történő felhasználása akár közvetlenül üzemanyagként, akár közvetett módon hidrogénforrásként.

A kezdeti vizsgálatok azt mutatták, hogy az oxidhordozós nemesfémek aktív katalizátorai lehetnek a bioetanol modellezésére szolgáló etanol és víz katalitikus reakciójának. Munkánk során elvégeztük az Al_2O_3 hordozós nemesfémeken az etanol és a víz különböző összetételű elegyének reakcióját, valamint részletesen vizsgáltuk az etanol és a katalizátorok között kialakuló kölcsönhatást. Célunk a reakció közben a katalizátor felületén kialakuló felületi formák azonosítása és a reakcióra gyakorolt hatásuk feltérképezése volt.

A katalizátorok előállítása során a hordozóként használt oxidokat (Al_2O_3, CeO_2, TiO_2, ZrO_2, SiO_2) illetve azok keverékét az Ir, Pt, Pd illetve Ru kloridjának vizes oldatával impregnáltuk. A katalizátor fémtartalma általában 1 m/m% volt. A káliummal módosított katalizátorok előállításakor az adott fém-klorid mellett KNO_3-ot is alkalmaztunk megfelelő mennyiségben. Az etanol és a katalizátor között kialakuló kölcsönhatásokat infravörös spektroszkópiás módszerekkel, valamint hőmérséklet programozott deszorpciós (temperature programmed desorption, TPD) mérésekkel vizsgáltuk. A katalitikus reakciókat folyamatos áramlású, állóágyas reaktorban hajtottuk végre. A reakció közben kialakuló felületi formákat diffúz reflexiós infravörös cellával ellátott IR spektrométer segítségével azonosítottuk.

Az etanol szobahőmérsékletű adszorpciója után felvett infravörös spektrumainkon a tiszta hordozón és a hordozós nemesfém katalizátorokon is molekulárisan kötött etanolt és etoxi csoportokat mutattunk ki. Emellett a hordozó oxid felületi OH csoportjához hidrogénhídkötéssel kapcsolódó etanol is jelen volt a felületen. Mindezen csoportok stabilitása a hőmérséklettől függően változott, nevezetesen a hőmérséklet növelésével a felületi koncentrációja fokozatosan csökkent. A molekulárisan adszorbeált etanol valamint az etoxi csoportok mellett más felületi

formák jelenlétét is tapasztaltuk, amelyek létrejötte felületi reakcióknak köszönhető. Az etanol szobahőmérsékletű adszorpcióját követően a spektrumainkon kis intenzitással ugyan, de megjelent az adszorbeált szén-monoxidhoz rendelhető elnyelési sáv is. A hőmérséklet fokozatos emelésével az adszorbeált CO mennyisége általában 473 K-ig nőtt, amit azzal magyarázhatunk, hogy a magasabb hőmérséklet kedvezett a CO_a-ot eredményező reakció lejátszódásának, magasabb hőmérsékleten azonban a CO sáv intenzitása csökkent. Mindezt annak tulajdoníthatjuk, hogy magasabb hőmérsékleten nő a CO deszorpciójának valószínűsége és egyre kisebb azoknak a formáknak a felületi koncentrációja, amelyekből a szén-monoxid képződhetett.

Az adszorbeált CO képződése mellett 373 K-en más felületi reakciók is lejátszódtak, melyek termékeit adszorbeált acetát csoportokként azonosítottuk. Az acetát csoportok felületi koncentrációja az Al_2O_3 hordozós nemesfém katalizátorokon minden esetben 573 K-en volt a legnagyobb a nemesfém fajtájától függetlenül. Ezzel ellentétben a CO_a képződését nagymértékben befolyásolta a fém anyagi minősége. Ez is alátámasztotta azt a feltételezést, hogy a felületi acetát csoportok a hordozón helyezkednek el, míg a szén-monoxid adszorpciós centruma a fémen található.

A tiszta Al_2O_3-ra adszorbeáltatott etanol hőmérséklet programozott deszorpciója során a termékek a 350-600 K közötti hőmérséklet-tartományban egyetlen lépésben távoztak, melyek legnagyobb hányadát az etanol dehidratálódásával keletkező etilén jelentette, ám emellett jóval kisebb mennyiségű etanol, acetaldehid, szén-dioxid és metán is kimutatható volt. A hordozós nemesfémeken a tiszta Al_2O_3-dal ellentétben két deszorpciós lépést figyeltünk meg, amelyek közül az alacsonyabb hőmérséklet-tartományban bekövetkező átalakulás hasonló termékeket eredményezett, mint a tiszta hordozó esetében, ám etilén csak igen kis mennyiségben volt kimutatható. A második deszorpciós szakaszban főként metán és szén-dioxid képződését tapasztaltuk, ami arra utal, hogy a nemesfém tartalmú katalizátorokon jelen van egy olyan, nagy stabilitással rendelkező felületi forma, ami csak 650 K felett bomlik el. A hordozós nemesfémeken adszorbeált etanol IR spektrumai valamint irodalmi adatok alapján kijelenthetjük, hogy az etanol hőmérséklet programozott deszorpciója során 650 K-en keletkező CO_2 és CH_4 a felületi acetát csoportok bomlásának terméke, amelyek stabilitása a nemesfém fajtájától függően változik. E csoportok az Al_2O_3 hordozós nemesfémek közül Pt/Al_2O_3 felületén bizonyultak a legstabilisabbnak. A Pt/Al_2O_3-hoz adalékolt kálium az alacsony hőmérsékletű deszorpciós szakaszban nem idézett elő jelentősebb változást, ám az acetát csoportok stabilitását magas hőmérsékleten csökkentette.

Az etanol bontása és a vízzel való reakciója során az Al_2O_3 hordozón az etanol dehidratálódása volt szinte az egyetlen reakcióút, a hordozós nemesfémeken viszont egyéb reakciók is lejátszódtak. A hidrogén és a szén-dioxid szelektivitásában bekövetkező csökkenést szinte mindegyik katalizátoron megfigyelhettük, ám a mértéke a nemesfém fajtájától, valamint a kiindulási komponensek egymáshoz viszonyított mennyiségétől függött. A legnagyobb mértékű csökkenést az etanol és a víz 1:3 mólarányú elegyének Pt/Al_2O_3-on végzett reakciójánál figyeltük meg. Az állandó aktivitású szakaszban a hidrogén szelektivitása az Al_2O_3-hordozós nemesfém katalizátorokon a Pt<Pd~Ir<Ru sorrendben nőtt.

A reakciók után végzett felületi széntartalmú anyag meghatározásának eredménye szerint minél nagyobb volt a felületi szén mennyisége az adott katalizátoron, annál nagyobb csökkenés következett be a hidrogén szelektivitásában. A felületi széntartalmú anyag eredete egyrészt az etanol dehidratálódásakor képződő etilén polimerizációjához, másrészt pedig egy olyan felületi forma jelenlétéhez köthető, ami a reakció során képződik. Az IR és a TPD eredményeink alapján megállapíthatjuk, hogy a reakció körülményei között az acetát csoportok stabilisak a katalizátor felületén, így valószínűsíthetjük, hogy ezek a formák felelősek a hidrogén képződésében bekövetkező jelentős csökkenésért. Mivel az acetát csoportok a hordozón helyezkednek el, a hidrogén képződésének centrumát pedig a fémhez köthetjük, ezért az acetát csoportok gátló hatását úgy képzeljük el, hogy ezek a csoportok a fém köré diffundálnak, leblokkolják a fém és a hordozó közötti határfelületet, így a továbbiakban a hordozó dehidratáló tulajdonsága tud mindinkább érvényesülni. Mindez jól szemlélteti, hogy az oxidhordozós nemesfémek bifunkciós katalizátorokként viselkednek az etanol és a víz reakciójában.

A Pt/Al_2O_3-on részletes vizsgálatokkal feltérképeztük, hogyan befolyásolják az egyes paraméterek változásai a folyamatot. Az 1:3 valamint az 1:9 mólarányú etanol és víz reakciójában hasonló termékeket kapunk, azonban minél kisebb volt az etanol és a víz aránya, annál nagyobb szelektivitással keletkezett hidrogén és szorult vissza az etilén képződése. A víz jelenlétének hatása a katalizátor felületén megkötődő széntartalmú anyag mennyiségében is megmutatkozott, ugyanis a legtöbb széntartalmú anyag az etanol bontása során kötődött meg a katalizátor felületén, a legkevesebb pedig az 1:9 mólarányban reagáló etanol és víz reakciójában. A platina mennyiségének 1-ről 5%-ra történő növelésével visszaszorult az etilén képződésének mértéke, ezzel lelassult a katalizátor lemérgeződésének folyamata. Ennek magyarázatát abban kereshetjük, hogy

az ugyanolyan körülmények között, különböző mennyiségű fémet tartalmazó katalizátorokon hasonló mennyiségű acetát csoport képződik, ám a felületen megnövelt fémcentrumok száma miatt mérgező hatásukat jóval kisebb mértékben tudják csak kifejteni. A reakció hőmérsékletének 723 K-ről 823 és 923 K-re történő emelésével ugyancsak visszaszorult az etilénképződés és csökkent a hidrogén és a szén-dioxid képződésében bekövetkező változás mértéke. Az IR és TPD eredményeink szerint az acetátok 600 K felett elveszítik stabilitásukat, így e hőmérséklet felett elindul a lebomlásuk. Ennek következményeként a magas hőmérsékleten végzett reakciók során képződésük már nem kedvezményezett, illetve a felületen jelenlévő acetátok elbomlanak, ezért mérgező hatásukat nem tudják kifejteni.

Kálium jelenlétében magasabb szelektivitással képződött a hidrogén, a szén-dioxid és a metán is, mint tiszta Pt/Al_2O_3-on, az etilén képződése pedig visszaszorult. Az alkálifém ugyanis lemérgezi a hordozó savas centrumait és csökkenti az acetát csoportok stabilitását. Irodalmi adatok szerint a kálium adalék növeli az Al_2O_3-on lejátszódó reformálási reakciók sebességét.

Az Al_2O_3+ZrO_2 vegyes oxidhordozós platina katalizátoron végzett reakciók segítségével megvizsgáltuk, hogyan tudnak érvényesülni a hordozót alkotó oxidok sajátságai a termékösszetételre, ha az egymáshoz viszonyított mennyiségüket fokozatosan változtatjuk. Eredményeink szerint a ZrO_2 mennyiségének növelésével a tiszta Pt/Al_2O_3-dal ellentétben a hidrogén szelektivitása az állandó aktivitású szakaszt tekintve növekszik, miközben az etiléné ugyanebben a sorrendben csökken. DRIFTS spektrumok szerint a felületi acetátok mennyisége a hordozó ZrO_2-tartalmával arányosan csökken. Ebből arra következtettünk, hogy a felületi acetát csoportok képződése kevésbé kedvezményezett a ZrO_2 hordozós katalizátoron, illetve ezen a mintán sokkal gyorsabban elbomlanak, mint az Al_2O_3-ot tartalmazó hordozós platina katalizátorok esetében, mivel a Pt/ZrO_2 jó katalizátora az acetátok ketonizációs reakciójának.

7. Summary

Hydrogen is considered to be a very promising energy carrier for the future because it burns cleanly without emitting any environmental pollutants, and in addition it possesses the highest energy content (120,7 kJ/g) compared to any of the known fuels. Among the many possibilities known for hydrogen production, great attention is paid to the one based on biomass. One of these methods is the production of bio-ethanol by fermentation for energetic purposes either directly as fuel or indirectly as a source of hydrogen.

The early studies revealed that oxide supported noble metals may be active catalysts in the reaction of the mixture of ethanol and water that is used for modelling bio-ethanol. In our work the reaction of ethanol and water mixed in different molar ratios over Al_2O_3 supported noble metals was studied and the interaction between the ethanol and the catalysts was also examined in detail. The aim was to identify the surface species that form during the reaction and reveal their effect onto the route of the catalytic process.

The catalysts were prepared by impregnating the supports (Al_2O_3, CeO_2, TiO_2, ZrO_2, SiO_2) or their mixtures with the solutions of the metal salts ($H_2PtCl_6*H_2O$, $PdCl_2$, $RuCl_3*3H_2O$, H_2IrCl_6). The metal content of the catalysts was in most cases 1 m/m%. In the preparation of catalysts modified with potassium, besides the metal-chloride KNO_3 was also added in proper amount. IR spectroscopy and temperature programmed desorption (TPD) experiments were used to study the interaction between the ethanol and the catalyst. The catalytic tests were carried out in a fixed bed continuous flow reactor. The surface species formed during the reactions were studied with the help of an IR spectrometer equipped with a diffuse reflectance infrared cell.

On the IR spectra registered after the adsorption of ethanol at room temperature molecularly adsorbed ethanol and ethoxy groups were identified both on the supported noble metals and the pure Al_2O_3, too. Besides these species another form of adsorbed ethanol was found, that was coordinated to the surface OH species of the support with hydrogen bridge bond. Their stability depended on the temperature, namely as the temperature increased they became less stable. Surface reactions caused the presence of other species besides the ethanol and ethoxides, e.g. the low intensity bands of adsorbed CO could also be seen even on the spectra taken after the adsorption of ethanol at room

temperature. Increasing the temperature up to 473 K more and more CO_a formed which means that the high temperature favours the reactions that produce adsorbed carbon-monoxide. Above 473 K the CO_a band was detected with smaller intensity which may be in connection with the increasing rate of CO desorption or the decreasing amount of adsorbed ethanol and ethoxide species that decompose in the surface reactions producing CO among other products.

Besides the formation of adsorbed CO other surface reactions also took place that produced surface acetate species. They were present in the highest amount on the surface of the catalysts at 573 K independent of the quality of the metal although the nature of the metal affected the formation of CO. From these findings it can be concluded that the acetate groups are located on the support while the adsorption of CO takes place on the metallic sites.

In the temperature programmed desorption of ethanol adsorbed on pure Al_2O_3 the products formed in one desorption stage between 350-600 K. In this process mainly ethylene was detected that formed by the dehydration of ethanol, but smaller amounts of unreacted ethanol, acetaldehyde, CO_2 and CH_4 were also detected. Unlike these results two desorption stages were observed in the case of supported noble metals. In the lower temperature range the products formed were similar to those observed on the pure support, although significantly less ethylene was detected. At high temperatures in the second desorption stage the formation of carbon-dioxide and methane indicated the presence of a surface species of high stability on the supported noble metals that decomposed only above 650 K. Based on the IR spectra of adsorbed ethanol and data found in literature it can be concluded that the formation of CH_4 and CO_2 are the results of the decomposition of acetate species above 650 K the stability of which is greatly influenced by the nature of the noble metal. These species proved to be the most stable on the surface of Pt/Al_2O_3 among the catalysts examined. The presence of potassium did not cause changes in the product distribution at lower temperature but decreased the stability of the acetate species at high temperature.

In the catalytic decomposition of ethanol and its reaction with water the dehydration of ethanol was practically the only path over Al_2O_3, while over the supported noble metals other reactions also took place. The decrease in the selectivity of hydrogen and carbon-dioxide and the increase of that of ethylene could be observed in all reactions of ethanol and water, although its degree was greatly influenced by the nature of the noble metal and the molar ratio of the reactants. The greatest decrease was

observed in the reaction of the mixture of ethanol and water in 1:3 molar ratio over Pt/Al_2O_3. In steady state the selectivity of hydrogen increased in the sequence of Pt<Pd~Ir<Ru.

Determining the carbon deposition after the reaction it was found that the less carbon deposited onto the surface the smaller was the change in the selectivity of hydrogen. The formation of carbon deposits can be related to the polymerization of ethylene formed by the dehydration of ethanol or, on the other hand it can be connected to the formation of a kind of surface species in the course of the reaction. The results of IR spectra and TPD experiments showed that under the reaction conditions the surface acetate groups are stable on the surface or the catalysts, and may be responsible for the decrease in the formation of hydrogen. It was also established that these groups can be found on the support and the active sites for hydrogen formation are located on the metal particles. Based on these findings these groups exert their inhibiting effect by diffusing on the surface of the support to metal sites, block the interface between the metal and the oxide and henceforward the dehydrating effect of the support dominates. This indicates that the supported noble metals behave as bi-functional catalysts in this process.

The detailed examinations of the reaction of ethanol and water over Pt/Al_2O_3 helped us determine the effect of different reaction parameters onto the catalytic process. Both in the reaction of ethanol and water of 1:3 and 1:9 molar ratios similar products formed but in the presence of more water higher selectivity of hydrogen was achieved together with the suppression of ethylene formation. The amount of water significantly influenced the amount of carbonaceous deposit on the surface of the catalysts, because the less formed during the reaction of the mixture of 1:9 molar ratio and the most in the decomposition of ethanol. Increasing the platinum content from 1 to 5% the formation rate of ethylene was decreased, which slowed the deactivation of the catalyst. It may be supposed that in the reactions that were carried out under the same circumstances and only the metal loading of the catalysts differed, similar amount of acetate species was present on the surface but had less effect because of the increased number of the metallic sites. The same effect together with the decrease of the changes in the selectivities of H_2 and CO_2 was realized again when the reaction temperature was changed from 723 to 823 and 923 K. According to the IR and TPD results the decomposition of the acetate starts above 600 K as they lose their stability at high temperatures. Through this fact it may be presumed that at higher reaction temperatures

the formation of these species is not favoured or rather the already existing acetate decomposes and cannot further deactivate the catalyst.

In the presence of potassium hydrogen, carbon-dioxide and methane formed with higher selectivity than in the case of pure Pt/Al_2O_3 and the forming rate of ethylene decreased, too. According to data found in literature the potassium promoter increases the rate of the reforming reactions and also the stability of the acetate species.

With the help of the reactions of ethanol and water over mixed Al_2O_3+ZrO_2 supported platinum the effect of the composition of the mixed oxide support on the product distribution was examined. It turned out that increasing the amount of ZrO_2 in the support the selectivity of hydrogen in the steady state increased compared to the pure Pt/Al_2O_3, while that of ethylene decreased in the same order. According to DRIFTS spectra, the amount of acetate species decreased in proportion to the amount of ZrO_2. It was concluded that the formation of these species on the surface of the ZrO_2 supported platinum, unlike Pt/Al_2O_3, is either not favoured or they decompose very rapidly, owing to the high activity of Pt/ZrO_2 in the ketonization of the acetate species.

8. Közlemények

8.1. Az értekezés tárgykörében készített publikációk

1. J. Raskó, **M. Dömök**, K. Baán, A Erdőhelyi:
FTIR and mass spectrometric study of the interaction of ethanol and ethanol–water with oxide-supported platinum catalysts
Appl. Catal. A: General 299 (2006) 202

2. A. Erdőhelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, **M. Dömök,** K. Baán:
Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts
Catal. Today 116 (2006) 367

3. **M. Dömök**, M. Tóth, J. Raskó, A. Erdőhelyi:
Adsorption and reactions of ethanol and ethanol–water mixture on alumina-supported Pt catalysts
Appl. Catal. B: Environmental 69 (2007) 262

4. **M. Dömök**, T. Kecskés, K. Baán, K. Fodor, A. Erdőhelyi:
Steam reforming of ethanol on K-doped Pt/Al_2O_3 catalysts
Proceedings of the 8th Pannonian International Symposium on Catalysis, Szeged, 2006

5. **M. Dömök,** K. Baán, T. Kecskés, A. Erdőhelyi:
Promoting mechanism of potassium in the reforming of ethanol on Pt/Al_2O_3 catalyst
Közlésre elküldve

8.2. Előadások, poszterek

1. A. Erdőhelyi, J.Raskó, **M.Dömök**:
Hydrogen Formation in the Reforming of Ethanol on Different Supported Pt Catalysts
International Hydrogen Energy Congress & Exhibition, Istanbul, Turkey, 2005.

2. A. Erdőhelyi, J. Raskó, M. Tóth, **M. Dömök**:
Hydrogen Formation in the Reforming of Ethanol on Different Supported Noble Metal Catalysts
„Science and Art in Europe" Catalysis: Nanotechnology with Past, Berlin, Germany, 2005.

3. A.Erdőhelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, **M. Dömök**, K. Baán:
Hydrogen Formation in the Reforming of Ethanol on Different Supported Noble Metal Catalysts
2nd European Hydrogen Energy Conference, Zaragoza, Spain, 2005.

4. A. Erdőhelyi, J. Raskó, M. Tóth, **M. Dömök**:
The Effect of Nano Structured Noble Metals on the Decomposition and on the Reforming of Ethanol
Cost D 15 Evaluation Meeting, Maribor, Slovenia, 2005.

5. K. Fodor, J. Raskó, **M. Dömök**, M. Tóth, T. Kecskés, A. Erdőhelyi:
The Reactivity of Surface Species Formed in the Ethanol + Water Reaction on Supported Pt Catalysts
American Chemical Society 232nd National Meeting & Exposition Advances in Hydrogen Production, San Francisco, USA, 2006.

6. **M. Dömök**, M. Tóth, T. Kecskés, K. Fodor, J. Raskó, A. Erdőhelyi:
Hydrogen Formation in the Ethanol + Water Reaction on Supported Noble Metal Catalysts
First Budapest International Hydrogen Energy Forum, Budapest, 2006.

7. **Dömök M.**, Erdőhelyi A.:
Etanol és etanol-víz reakciója Pt/Al_2O_3 katalizátoron
Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2006.

8. Erdőhelyi A., **Dömök M**., Tóth M., Raskó J.:
Az etanol reformálása hordozós nemesfém katalizátorokon
Fizikai-kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság ülése, MTA SZAB Székház*,* 2006.

9. **M. Dömök**, T. Kecskés, K. Baán, K. Fodor, A. Erdőhelyi:
Steam Reforming of Ethanol on K-doped Pt/Al_2O_3 Catalysts
8th Pannonian International Symposium on Catalysis, Szeged, 2006.

9. Irodalomjegyzék

[1] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari, Energy & Fuels 19 (2005) 2098

[2] F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez, Catal. Commun. 3 (2002) 263

[3] J.P. Breen, R. Burch, H.M. Coleman, Applied Catalysis B: Environmental 39 (2002) 65

[4] C. Rioche, S. Kulkarni, F.C. Meunier, J.P. Breen, R. Burch, Appl. Catal. B: Environmental 61 (2005) 130

[5] C. Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann, Catal. Commun. 3 (2002) 565

[6] C. Diagne, H. Idriss, K. Pearson, M.A. Gómez-García, A. Kiennemann, C.R. Chimie 7 (2004) 617

[7] D.K. Liguras, D.J. Kondarides, X.E. Veykios, Appl. Catal. B: Environmental 43 (2003) 345

[8] M.A. Goula, S.K. Kontou, P.E. Tsiakaras, Appl. Catal. B: Environmental 49 (2004) 135

[9] P.-Y. Sheng, A. Yee. G.A. Bowmaker, H. Idriss, J. Catal. 208 (2002) 393

[10] F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro, Catal. Commun. 5 (2004) 611

[11] S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frustreri, J. Pow. Sources 108 (2002) 53

[12] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, , P.R. de la Piscina, J. Catal. 209 (2002) 306

[13] A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Catal. Today 75 (2002) 145

[14] A.N. Fatsikostas, X.E. Verykios, J. Catal. 225 (2004) 439

[15] J. Sun, X. Qiu, F. Wu, W. Zhu, W. Wang, S. Hao, Int. J. Hydrogen Energy 29 (2004) 1075

[16] S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri, Appl. Catal. A: General, 249 (2003) 119

[17] A . Erdőhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, J. Catal. 141 (1993) 287

[18] A . Erdőhelyi, F. Solymosi, J. Catal. 84 (1983) 446

[19] E.Y. Garcia, M.A. Laborde, Int. J. Hydrogen Energy 16 (1991) 307

[20] V. Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J.P. Lisse, S. Bouvot-Mauduit, C. Mirodatos, J. Pow. Sources 105 (2002) 26

[21] V. Fierro, O. Akdim, H. Provendier, C. Mirodatos, J. Pow. Sources 145 (2005) 659

[22] S. Cavallaro, V. Chiodo, A. Vita, S. Freni, J. Pow. Sources 123 (2003) 10

[23] S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri, App. Catal. A: General 249 (2003) 119

[24] R.M. Navarro, M.C. Álvarez-Galván, M. Cruz Sánchez-Sánchez, F. Rosa, J.L.G. Fierro, App. Calal. B: Environmental 55 (2004) 223

[25] S. Velu, N. Satoh, Gopinath, S. Chinnakonda, K. Suzuki, Catal. Letters 82 (2002) 1

[26] A.F. Lee, D. E. Gawthorpe, N.J. Hart, K. Wilson, Surf. Sci. 548 (2004) 200

[27] A. Yee, S.J Morrison, H. Idriss, J. Catal. 191 (2000) 30

[28] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, Catal. Today 63 (2000) 327

[29] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, J. Catal. 186 (1999) 279

[30] P.-Y. Sheng, G.A. Bowmaker, H. Idriss Appl. Catal. A: General 264 (2004) 171

[31] E.M. Cordi, J.L. Falconer, J. Catal. 162 (1996) 104

[32] G. Hoogers, D.C. Papageorgopoulos, Q. Ge, D.A. King, Surf. Sci. 340 (1995) 23

[33] W. Rachmady, M.A. Vannice, J. Catal. 207 (2002) 317

[34] W. Rachmady, M.A. Vannice, J. Catal 209 (2002) 87

[35] F.J. Mariño, E.G. Gerrella, S. Duhalde, M. Jobbagy, M.A. Laborde, Int. J. Hydrogen Energy 23 (1998) 1095

[36] F. Mariño, M.,Boveri, G. Baronetti, M. Laborde, Int. J. .Hydrogen Energy 26 (2001) 665

[37] J. Comas, F. Mariño, M. Laborde, N. Amadeo, J. Chem. Eng. 98 (2004) 61

[38] K. Parida, H.K. Mishra, J. Mol. Catal. A: Chemical 139 (1999) 73

[39] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, G. Bonura, S. Cavallaro, J. Pow. Sources, 132 (2004) 139

[40] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, J.-L.G. Fierro, J. Catal. 222 (2004) 470

[41] K. Takanabe, K. Aika, K. Seshan, L. Lefferts, J. Catal. 227 (2004) 101

[42] S. Golay, R. Doepper and A. Renken, Appl. Catal. A: General 172 (1998) 97

[43] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, Appl. Catal. B: Environ. 15 (1998) 107

[44] J. Raskó, A. Hancz, A. Erdőhelyi, Appl. Catal. A: General 269 (2004) 13

[45] B.A. Sexton, K.D. Rendulic, A.E. Hughes, Surf. Sci. 121 (1982) 181

[46] R.M. Navarro, M.C. Álvarez-Galván, M.C. Sánchez-Sánchez, F. Rosa, J.L.G. Fierro, Appl. CAtal. B: Environmental 55 (2005) 229

[47] C. Panja, N. Saliba, B.E. Koel, Surf. Sci. 121 (1982) 181

[48] M.K. Rajumon, M.W. Roberts, F. Wang, P.B. Wells, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94 (1998) 3699

[49] Li, C., Domen, K., Maruya, K., Onishi, T., J. Catal. 125 (1994) 6392

[50] Lamotte, J., Moravek, V., Bensitel, M., Lavallex, J.C. React. Kinet. Catal. Lett. 36 (1998) 113

[51] Binet, C., Badri, A., Lavalley, J.C., J. Phys. Chem. 92 (1994) 6392

[52] Demri, D., Chateau, L., Hindermann, J.P., Kiennemann, A., Bettahar, M. J., Mol. Catal. A: Chem. 104 (1996) 237

[53] G.A.M. Hussein, N. Sheppard, M.I. Zaki, R.B. Fahiun, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87 (1991) 2661

[54] J. Raskó, J. Kiss, Appl. Catal. A: General 287 (2005) 252

[55] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, M. Kocsis, J. Catal. 65 (1980) 428

[56] F. Stoop, F.F.C. Toolenaar, V. Ponec, J. Catal. 73 (1982) 50

[57] C. Hippe, R. Lamber, G. Schultz-Ekloff, U. Schubert, Catal. Lett. 43 (1997) 195

[58] N.W. Cant, R.A. Donaldson, J. Catal. 74 (1981) 320

[59] Y.E. Li, D. Boecher, R.D. Gonzales, J. Catal. 110 (1988) 319

[60] P.T. Fanson, W.N. Delgass, J. Lauterbach, J. Catal. 204 (2001) 35

[61] J. Raskó, J. Catal. 217 (2003) 458

[62] S. Derrouiche, P. Gravejat, B. Bassou, D. Bianchi, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 5894

[63] R.G. Greenler, K.D. Burch, K. Kretzschmar, R. Klauser, A.M. Bradshaw, B.E. Hayden, Surf. Sci. 152/153 (1985) 338

[64] A.M. O'Connor, Y. Schuurman, J.R.H. Ross, C. Mirodatos, Catal. Today 115 (2006) 191

[65] Z.-F. Pei, V. Ponec, Appl. Surf. Sci. 103 (1996) 171

[66] G. Jacobs, R.A. Keogh, B.H. Davis, J. Catal. 245 (2007) 326

[67] H. Arai, J.-I. Take, Y. Saito, Y. Yoneda, J. Catal. 9 (1967) 146

[68] W. Rachmady, M.A. Vannice, J. Catal. 208 (2002) 158

[69] L.V. Mattos, F.B. Noronha, J. Catal. 233 (2005) 453

[70] W. Rachmady, M.A. Vannice, J. Catal. 192 (2000) 322

[71] J.E. Crowell, E.L. Garfunkel, G.A. Somorjai, Surf. Sci. 121 (1982) 303

[72] E. Iglesia, D.G. Barton, J.A. Biscardi, M.J.L. Gines, S.L. Soled, Catal. Today 38 (1997) 339

[73] P. Forzatti, L. Lietti, Catal. Today 52 (1999) 165

[74] I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, D. Geana, Int. J. Hydrogen Energy 31 (2006) 21

[75] D.R. Sahoo, S. Vajpai, S. Patel, K.K. Paut, Chem. Eng. J. 125 (2007) 139

[76] Y. Amenomiya,G. Pleizier, J. Catal. 76 (1982) 345

[77] M.C. Sánchez-Sánchez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 1462

[78] K. Takanabe, K. Aika, K. Inazu, T. Baba, K. Seshan, L. Lefferts, J. Catal. 243 (2006) 263

[79] H. Idriss, C. Diagne, J.P. Hindermann, A. Kinnemann, M.A. Barteau, J. Catal. 155 (1995) 219

[80] H. Madkavaram, H. Idriss, J. Catal. 224 (2004) 358

[81] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, J. Cserényi, Catal. Lett. 16 (1992) 399

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek, Dr. Erdőhelyi András tanszékvezető egyetemi tanárnak, amiért lehetővé tette számomra, hogy kutatásaimat a Szilárdest- és Radiokémiai Tanszéken végezhessem. Hálás vagyok a sok segítségért, és ösztönzésért, amit az évek során kaptam. Köszönöm, hogy szakmai irányításával és tanácsaival mindvégig segítette munkámat.

Köszönettel tartozom Dr. Raskó Jánosnak az IR mérésekért, a publikációkban nyújtott segítségéért, értékes szakmai tanácsaiért és kitartó ösztönzéséért.

Köszönöm Ábrahámné Baán Kornéliának, hogy az IR és TPD mérésekkel valamint a katalizátorok előállításával hozzájárult munkám létrejöttéhez.

Köszönet illeti Jaksáné Dr. Kecskés Tamarát az IR mérésekért.

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Oszkó Albertnek, aki alapos és lelkiismeretes munkájával segített e dolgozat létrejöttében.

Hálával tartozom a Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszék valamennyi munkatársának, amiért az elmúlt évek során kellemes és vidám légkörben dolgozhattunk együtt.

Külön köszönet a családomnak, páromnak és barátaimnak a mindenkori támogatásukért és a belém vetett bizalmukért.